

# **Chiralitätsanalyse mittels Femtosekunden- Laserionisation Massenspektrometrie**

## **Dissertation**

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie der  
Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Dipl. Chem. Philipp Horsch  
aus Westernohe

Marburg, 2013



Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Weitzel im Zeitraum von September 2009 bis Februar 2013 angefertigt.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Andreas Seubert
Einreichungstermin:	
Tag der mündlichen Prüfung:	
Hochschulkennziffer:	1180

# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Weitzel für die exzellente Betreuung, die Unterstützung sowie die vielen aufschlussreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Seubert danke ich für die Erstellung eines Zweitgutachtens.

Dr. Gunter Urbasch danke ich für die Vorarbeit auf diesem Projekt und die Einführung in die Lasertechnologie. Außerdem danke ich Maik Schöniger, Stephan Schuld, Nicola Reusch und Christian Winter für ihr Engagement und ihre Mitarbeit an den Experimenten.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe Weitzel für das freundliche und produktive Arbeitsklima.

Besonders bedanke ich mich bei Nora Schirmel und Nicola Reusch für das intensive Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit. Noch mehr Dank gebührt sowohl Frau Schirmel als auch Frau Reusch für Teebeutel, Wein, Käse und die schöne Zeit in Labor und Büro.

Für die Unterstützung sowohl in technischer als auch in elektronischer Hinsicht, danke ich den Feinmechanikern und Elektrotechnikern des Fachbereich Chemie.

Meiner gesamten Familie, und im Besonderen meinen Eltern, danke ich für die großartige Unterstützung während der gesamten Zeit.

Danke Elena, Louis, Max und Marie. Ihr seid das wundervollste, was mir passieren konnte.



# Wissenschaftlicher Werdegang

## Persönliche Daten

Ingmar Philipp Horsch  
aus Westernohe

## Ausbildung

10/2004 – 07/2009	Studium der Chemie (Diplom) Philipps-Universität Marburg
12/2008 – 07/2009	Diplomarbeit Arbeitsgruppe Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel, Philipps-Universität Marburg, Thema: <i>Wellenlängenabhängige Messungen des Circular dichroismus in Ionenausbeuten von 3-Methylcyclopentanon durch Femtosekunden-Laser Massenspektrometrie</i>
09/2009 – 09/2012	Doktorarbeit Arbeitsgruppe Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel, Philipps-Universität Marburg, Thema: <i>Circular dichroismus in Ionenausbeuten mittels fs-Laser Ionisations Massenspektrometrie</i>

## Veröffentlichungen

H. G Breunig, G. Urbasch, P. Horsch, J. Cordes, U. Koert, K.-M. Weitzel, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1199-1202.

*Circular Dichroism in Ion Yields of Femtosecond-Laser Mass Spectrometry*

P. Horsch, G. Urbasch, Dominik Kröner, K.-M. Weitzel, *PCCP* **2011**, 13, 2378-2386,  
*Circular dichroism in ion yields employing femtosecond laser ionization – the role of laser pulse duration*

P. Horsch, G. Urbasch, K.-M. Weitzel, *Z. Phys. Chem.* **2011**, 225, 587-594,  
*Circular Dichroism in Ion Yield in Multiphoton Ionization of (R)-Propylene Oxide Employing Femtosecond Laser Pulses*

P. Horsch, G. Urbasch, K.-M. Weitzel, *Chirality* **2012**, 24, 684-690  
*Analysis of Chirality by Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry*

N. Schirmel, N. Reusch, P. Horsch, K.-M. Weitzel, *Faraday Discussion* **2013** (zur Veröffentlichung angenommen)

*The formation of fragment ions ( $H^+$ ,  $H_3^+$ ,  $CH_3^+$ ) from ethane in intense femtosecond laser fields – from understanding to control*

## Vorträge

Philipp Horsch, Gunter Urbasch, Karl-Michael Weitzel

*Circular dichroism in ion yield employing femtosecond laser ionization mass spectrometry*

Gordon Research Conferences: Gaseous Ions, Structure, Energetics and Reactivity  
(Galveston, United States) (**2011**)

Philipp Horsch, Gunter Urbasch, Dominik Kröner, and Karl-Michael Weitzel

*Circular dichroism in ion yields employing femtosecond laser ionization*

DPG Frühjahrstagung (Dresden, **2011**)

Philipp Horsch, Gunter Urbasch, Karl-Michael Weitzel

*Circular dichroism in ion yield employing femtosecond laser ionization mass spectrometry*

Bunsentagung (Berlin, **2011**)

Philipp Horsch, Nicola Reusch, Gunter Urbasch, Karl-Michael Weitzel

*Chirality analysis of propylene oxide by means of laser ionization employing circularly polarized fs laser pulses*

Bunsentagung (Leipzig, **2012**)

## **Poster**

Philipp Horsch, Gunter Urbasch, Hans-Georg Breunig, Karl-Michael Weitzel

*Verwendung von Referenzsubstanzen bei der Messung des Circular dichroismus in Ionenausbeuten mittels fs-Laser Massenspektrometrie*

Materialforschungstag Mittelhessen (Gießen, **2009**)

Philipp Horsch, Gunter Urbasch, Karl-Michael Weitzel

*On the distinction of enantiomers by circular dichroism in femtosecond laser ionization*

Bunsentagung (Bielefeld, **2010**)

Philipp Horsch, Gunter Urbasch, Karl-Michael Weitzel

*Circular dichroism in ion yields employing femtosecond laser ionization*

Gordon Research Conferences: Gaseous Ions, Structure, Energetics and Reactivity (Galveston, United States) (**2011**)

Philipp Horsch, Nicola Reusch, Gunter Urbasch, Karl-Michael Weitzel

*Chirality analysis of propylene oxide by means of laser ionization employing circularly polarized fs laser pulses*

Gordon Research Conferences: Photoions, Photoionization & Photodetachment (Galveston, United States) (**2012**)





# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>8</b>
2.1 Ultrakurze Laserpulse.....	8
2.1.1 Eigenschaften.....	9
2.1.1.1 Das Zeit-Bandbreitenprodukt.....	10
2.1.2 Erzeugung.....	12
2.2 Manipulation ultrakurzer Laserpulse.....	16
2.2.1 Frequenzmanipulation durch nicht-lineare Optik.....	16
2.2.1.1 Drei-Wellen-Mischung.....	18
2.2.2 Pulsdauernmanipulation.....	22
2.2.3 Polarisationsmanipulation.....	25
2.3 Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse.....	28
2.3.1 Autokorrelation.....	28
2.3.2 FROG und GRENOUILLE.....	30
2.4 Ionisation mittels ultrakurzer Laserpulse.....	34
2.4.1 Multiphotonen-Ionisation.....	34
2.4.2 Tunnelionisation und barrier suppression ionization.....	37
2.5 Massenspektrometrie.....	40
2.5.1 Das Flugzeitmassenspektrometer.....	40
2.6 Optische Aktivität und Circular dichroismus.....	43
2.6.1 Chiralitätsanalyse.....	44
2.6.2 Theoretische Beschreibung des Circular dichroismus.....	47
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>51</b>
3.1 Das Lasersystem.....	52
3.1.1 Der Oszillator .....	52
3.1.2 Der Pump laser.....	55
3.1.3 Der Verstärker.....	57
3.1.4 Der optisch-parametrische Verstärker TOPAS.....	64



3.2 Optische Aufbauten und Diagnose.....	68
3.2.1 Pulsformer.....	68
3.2.1.1 Kalibration des räumlichen Lichtmodulators (SLM).....	72
3.2.2 Autokorrelator.....	74
3.2.3 GRENOUILLE.....	76
3.3 Manipulation der Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse.....	78
3.3.1 Variation und Isolation der Zentralwellenlänge.....	78
3.3.2 Variation der Pulsdauer.....	85
3.3.3 Änderung und Charakterisierung des Polarisationszustandes.....	91
3.4 Die Vakuumapparatur und das Flugzeitmassenspektrometer.....	97
3.5 Messgenauigkeit.....	104
3.5.1 Referenzierung.....	105
3.5.2 Experimentelle Umbauten.....	110
3.6 Datenverarbeitung.....	112
3.7 Chemikalien.....	118
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>120</b>
4.1 Chiralitätsanalyse mittels (1+2)-REMPI.....	120
4.1.1 Generelle Eigenschaften eines (1+n)-REMPI Ansatzes.....	121
4.1.2 Charakteristiken von 3-MCP in der Chiralitätsanalyse.....	123
4.1.3 Wellenlängenabhängigkeit des CD in Ionenausbeuten von 3-MCP.....	124
4.1.4 Einfluss der Pulsdauer auf den CD-Effekt – Experimentelle Untersuchung ..	127
4.1.5 Einfluss der Pulsdauer auf den CD-Effekt – Theoretische Untersuchung ....	132
4.2 Chiralitätsanalyse in MPI.....	138
4.2.1 Circular dichroismus in Ionenausbeuten von 3-MCP im NIR.....	138
4.2.2 Chiralitätsanalyse von PO im NIR.....	143
4.2.2.1 CD in Ionenausbeuten der Fragmentationen von PO.....	151
4.2.2.2 Pulsdauerabhängigkeit des CD in Ionenausbeuten von PO.....	159
4.2.2.3 Laserpulsenergieabhängigkeit des CD in Ionenausbeuten von PO.....	161
4.2.3 Chiralitätsanalyse weiterer Epoxide.....	164
4.2.3.1 CD in Ionenausbeute von Butenoxid bei 800 nm.....	165
4.2.3.2 Chiralitätsanalyse von Phenylethylenoxid.....	168
4.2.3.3 Chiralitätsanalyse von 1-Phenylpropylenoxid.....	176



<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>185</b>
<b>6 Ausblick</b>	<b>191</b>
<b>7 Summary</b>	<b>193</b>
<b>8 Literatur</b>	<b>198</b>

---

*„Was kann wohl meiner Hand oder meinem Ohr ähnlicher, und in allen Stücken gleicher sein, als ihr Bild im Spiegel? Und dennoch kann ich eine solche Hand, als im Spiegel gesehen wird, nicht an die Stelle ihres Urbildes setzen, denn wenn dieses eine rechte Hand war, so ist jene im Spiegel eine linke, und das Bild des rechten Ohres ist ein linkes, das nimmermehr die Stelle des ersteren vertreten kann“*

---

Immanuel Kant 1783 <sup>1</sup>





# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Symmetrie und das Fehlen von Symmetrie faszinieren die Menschheit schon seit Jahrtausenden. Dabei sind die teils hochsymmetrischen Bauten alter Hochkulturen, die Spiegelfugen von J. S. Bach oder die Arbeiten von M. C. Escher nur einige, wenige Beispiele dieser Faszination. Auch in der Natur lassen sich Symmetrie und Asymmetrie finden. Der symmetrische Aufbau, wie bei den Gliedmaßen vieler Tiere, oder in dem nahezu kugelförmigen Wachstum vieler Früchte, ist dabei Ausdruck eines evolutionären Vorteils. Asymmetrie findet sich sowohl in astronomischer Größenordnung, wie der Drehrichtung von Spiralgalaxien <sup>2,3</sup>, als auch auf molekularer Ebene, in der die Grundbausteine des Lebens, wie Aminosäuren oder Zuckermoleküle, asymmetrisch vorliegen, da sie keine Drehsymmetrie besitzen. Die Suche nach den fundamentalen Ursprüngen dieser Asymmetrien beschäftigt Wissenschaftler seit Jahren <sup>4,5</sup>.

Aufgrund der Bedeutung von Symmetrie und Asymmetrie in der Natur sind Symmetrie und Symmetrieeoperationen wichtige Konzepte in den Naturwissenschaften. So auch für die fundamentalen Grundkräfte in der Physik: der starken und der schwachen Kernkraft, der Gravitation und der elektrostatischen Wechselwirkung. Bezüglich der Ladung (*engl. charge, C*), der Parität (*engl. parity, P*) und der Zeit (*engl. Time, T*) gilt für die starke Kernkraft und die elektrostatische Wechselwirkung die Symmetrieeerhaltung. Allerdings konnte für die schwache Kernkraft gezeigt werden, dass die Symmetrieeerhaltung bezüglich der Parität bei radioaktiven Zerfällen nicht immer anwendbar ist <sup>6-8</sup>, eine Entdeckung, welche 2008 mit dem Nobelpreis für Physik gewürdigt wurde <sup>9</sup>.



In der Chemie führt diese Verletzung der Paritätssymmetrie zu einem Energieunterschied von Bild- und Spiegelbild chiraler Moleküle und wird intensiv untersucht <sup>4,10–12</sup>. Solche chirale Moleküle besitzen keine *Drehspiegelachse*, werden also nach einer Spiegelung und Drehung nicht auf sich selbst abgebildet.

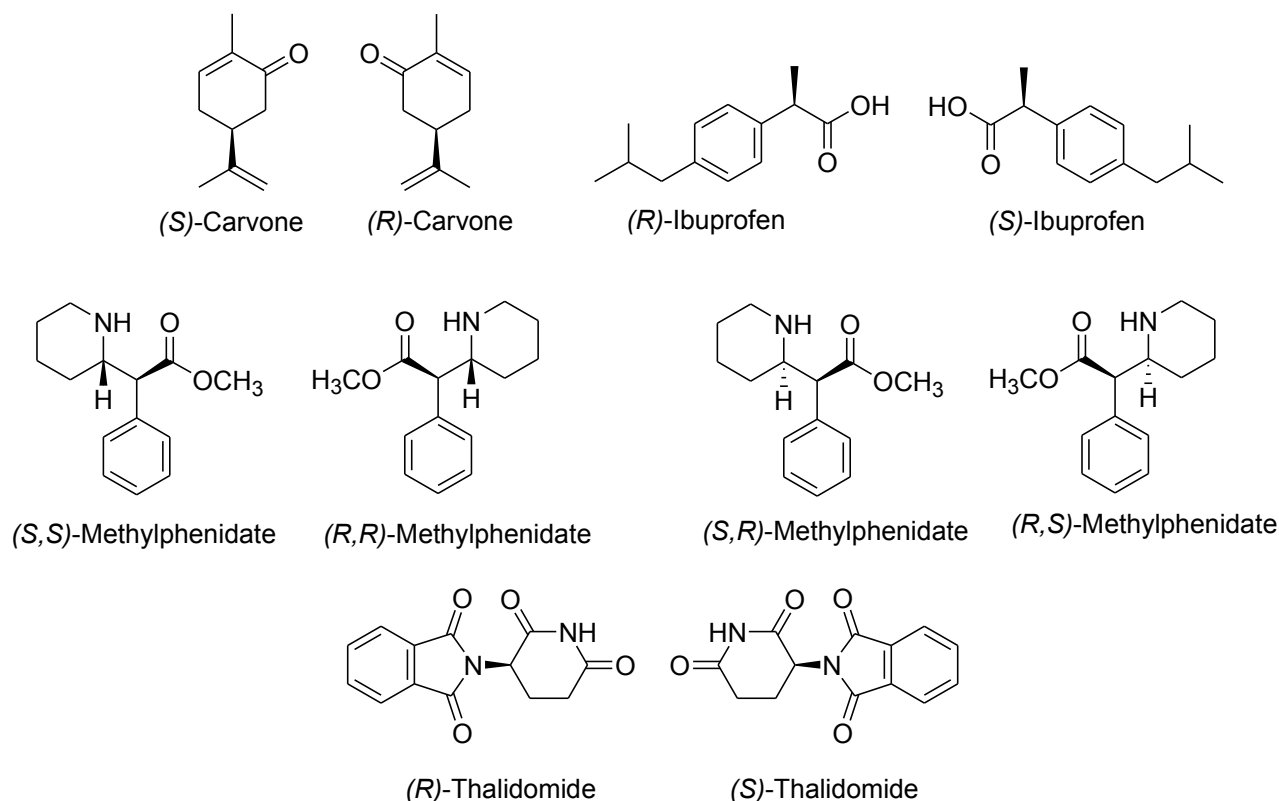
Seit der Entdeckung und Trennung chiraler Moleküle durch Louis Pasteur <sup>13,14</sup> ist die Chiralität ein wichtiges Forschungsfeld in der Chemie. Die Arbeiten von Cornforth und Prelog auf dem Gebiet der Chiralität wurden 1975 <sup>15</sup> und die gezielte Synthese chiraler Moleküle wurde 2001 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet <sup>16–18</sup>. Im Folgenden sollen die Konzepte und die Bedeutung der Chiralität in der Chemie verdeutlicht werden.

## Chiralität und Händigkeit

Aufgrund des Fehlens einer Drehspiegelachse besitzen chirale Gegenstände ein Spiegelbild, welches nicht durch Translation und Rotation in das ursprüngliche Bild überführt werden kann <sup>19</sup>. Das gilt allerdings nur für einen n-dimensionalen Raum. In einem n+1-dimensionalen Raum lassen sich auch n-dimensionale, chirale Objekte ineinander überführen <sup>20</sup>. So ist der Buchstabe F im 2-dimensionalen Raum zwar chiral, ein 3-dimensionales F jedoch lässt sich leicht durch Rotation in sein Spiegelbild überführen <sup>21</sup>.

Obwohl das Wort Chiralität ein aus dem Griechischen entlehntes Kunstwort ist, und am ehesten mit *Händigkeit* übersetzt werden kann, sind Chiralität und Händigkeit keine Synonyme <sup>19</sup>. Denn ein Objekt kann chiral sein, ohne eine definierte Händigkeit aufzuweisen. Linke Handschuhe und rechte Handschuhe können leicht in zwei Gruppen mit jeweils der gleichen Chiralität eingeteilt werden, und haben damit eine definierte Händigkeit. Allerdings ist dies bei anderen Objekten nicht gegeben. Ein sehr anschauliches Beispiel für ein chirales Objekt ohne Händigkeit ist *solanum tuberosum* (die Kartoffel). Obwohl jede einzelne nicht mit ihrem Spiegelbild in Deckung gebracht werden kann, ist es nicht möglich Kartoffeln eine Händigkeit zuzuordnen und sie damit in homochirale Gruppen einzuteilen. Dafür müsste es eine weitere Kartoffel geben, welche das Spiegelbild der ersten ist.

Auf molekularer Ebene werden Bild-/Spiegelbildpaare chiraler Moleküle als *Enantiomere* bezeichnet und es lässt sich folglich eine definierte Händigkeit zuordnen. In Abbildung 1 sind exemplarisch Enantiomerenpaare von Carvon, Thalidomid, Methylphenidat und Ibuprofen dargestellt.



**Abbildung 1:** Strukturformeln einiger chiraler Moleküle, jeweils in beiden enantiomeren Formen

Die Benennung der jeweiligen (S)- oder (R)-Form erfolgt dabei anhand der *Cahn-Ingold-Prelog (CIP)* Nomenklatur<sup>22</sup>. Eine 1:1 Mischung zweier Enantiomere wird als *Racemat* bezeichnet. Da der Energieunterschied zweier Enantiomere nur in der Größenordnung von  $10^{-11} \text{ J mol}^{-1}$  liegt,<sup>23</sup> sind Enantiomere in achiraler Umgebung und anhand makroskopischer Eigenschaften generell nicht unterscheidbar. In einer chiraler Umgebung hingegen sind die Wechselwirkungen des (S)- und des (R)-Enantiomers mit der Umgebung unterschiedlich. Aus der chemischen Homochiralität biologischer Systeme resultiert eine generell unterschiedliche Wirkung von Enantiomeren auf diese Systeme. So riecht (S)-Carvon nach Kümmel und (R)-Cavon nach Minze<sup>24,25</sup>. Auch für Aminosäuren wie Asparagin, Histidin, Phenylalanin oder Tyrosin kann für die (S)- und (R)-Formen ein unterschiedlicher Geschmack festgestellt werden<sup>26</sup>. Interessant ist dieser Effekt auch bei Arzneistoffen,



welche häufig aus chiralen Molekülen bestehen. Zum Beispiel ist beim Ibuprofen das (*S*)-Enantiomer wirksamer als das (*R*)-Enantiomer, welches jedoch im Körper in die (*S*)-Form umgewandelt wird <sup>27</sup>. Auch für Methylphenidat wurde eine erhöhte Wirksamkeit des (*R,R*)-Enantiomers berichtet <sup>28</sup>, auch wenn es unter dem Handelsnamen RITALIN in racemischer Form aller Isomere vermarktet wird. Bekannt wurde die Problematik unterschiedlicher Wirksamkeit von Enantiomeren auch durch den s.g. CONTERGAN-Skandal. Dabei wurde racemisches Thalidomid schwangeren Frauen verabreicht, was zu Missbildungen bei den ungeborenen Kindern geführt hat. Bei Thalidomid ist ein Unterschied in der Wirksamkeit der Enantiomere untereinander allerdings schwer nachzuweisen, da Thalidomid im Körper sehr schnell racemisiert <sup>29,30</sup>. Auch bei Ibuprofen und Methylphenidat werden die racemischen Gemische als Wirkstoffe in Arzneimitteln (IBOPROFEN, RITALIN) verwendet. Im Hinblick auf die unterschiedliche Wirksamkeit der jeweiligen Enantiomere ist diese Praxis zumindest zu hinterfragen, auch weil die Gesamtdosis des Wirkstoffes und die Nebenwirkungen deutlich reduziert werden könnten, würden enantiomerenreine Wirkstoffe verwendet <sup>31</sup> sowie die darin zitierte Literatur.

### Chiralitätsanalyse – Stand der Forschung

Aus der geschilderten Problematik resultiert ein enormes Interesse an Methoden zur spezifischen Detektion von Enantiomeren. Der oben erwähnte Energieunterschied ist allerdings viel zu klein, um von analytischem Nutzen zu sein und konnte bisher auch nicht experimentell nachgewiesen werden <sup>4,10,11</sup>. Alle Methoden zur Unterscheidung von Enantiomeren müssen eine definierte chirale Umgebung vorgeben, welche chemischer oder physikalischer Art sein kann. Durch chirale, chemische Additive werden meist Diastereomere als Addukte <sup>32</sup> oder Reaktionsprodukte <sup>33,34</sup> gebildet, welche wiederum mit kommerziellen Analysetechniken unterschieden werden können. Bei den chiralen physikalischen Umgebungen handelt es sich meist um zirkular polarisierte Lichtfelder, deren Wechselwirkung mit Enantiomeren unterschiedlich ist. Dafür wurde eine Vielzahl an analytischen Methoden entwickelt, von denen einige in Kapitel 2.6.1 vorgestellt werden. Oft wird dabei die unterschiedliche Absorption von links- und rechts-zirkular polarisierter



Strahlung betrachtet, was unter dem Begriff des *Circulardichroismus* (CD) zusammengefasst wird.

Modernere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chiralitätsanalyse erschließen meist neue Frequenzbereiche <sup>z. B. 35–39</sup> und/oder koppeln die Chiralitätsanalyse mittels zirkular polarisierter Strahlung mit anderen Analysemethoden <sup>z. B. 19,37,38,40,41</sup>.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Kopplung der Chiralitätsanalyse mit der *Laserionisation-Massenspektrometrie* (LIMS) verwendet <sup>40,41</sup>. Dabei wird der Circulardichroismus nicht über die unterschiedliche Absorption für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht gemessen, sondern über die unterschiedlich effiziente Ionisation chiraler Moleküle durch zirkular polarisierte Laserpulse (vgl. Kapitel 2.6.1). Diese Methode erlaubt zum einen die spezifische Anregung von Molekülen mittels *resonanzverstärkter Multiphotonen-Ionisation* (REMPI), zum anderen werden Substanzen anhand ihres Masse zu Ladungsverhältnisses aufgetrennt. Daher kann die Chiralitätsanalyse auch aus Gemischen durchgeführt werden und diese Methode eignet sich zur Onlinedetektion von Prozessen z. B. aus laufenden Reaktionen heraus. Dabei konnte die Arbeitsgruppe Boesl über resonante Ein-Photonenanregung und anschließende Ionisation nachweisen, dass der gemessene *Circulardichroismus in Ionenausbeuten* in Vorzeichen und Größe mit dem elektronischen CD in der Ein-Photonenabsorption übereinstimmt <sup>42,43</sup>. Auch für resonante Mehrphotonen-Anregungen konnte ein Circulardichroismus in Ionenausbeuten in einem (2+1)-REMPI Prozess nachgewiesen werden <sup>41,44</sup>. Hier sind ebenfalls die resonanten Anregungen bestimmend für den gemessenen Circulardichroismus in Ionenausbeuten. Alle genannten Arbeiten auf diesem Thema arbeiten mit zirkular polarisierten Laserpulsdauern im Nanosekundenbereich ( $1\text{ ns} = 10^{-9}\text{ s}$ ). Erste Experimente einen Circulardichroismus in der Ionisation von (S)-Butanol mit ps-Laserpulsen ( $1\text{ ps} = 10^{-12}\text{ s}$ ) nachzuweisen waren nicht erfolgreich <sup>45</sup>. Aktuell gibt es außerdem ein großes Interesse an der Verwendung von fs-Laserpulsen ( $1\text{ fs} = 10^{-15}\text{ s}$ ) in der Chiralitätsanalyse <sup>46–51</sup>. In Absorption wurde sowohl vibronischer Circulardichroismus (VCD) <sup>48</sup> als auch elektronischer CD nachgewiesen <sup>49,50</sup>. Dabei erlaubte die Erzeugung eines fs-Weißlichtkontinuums einen sehr breiten Spektralbereich zu charakterisieren <sup>50</sup>. Weiterhin konnten durch zeitaufgelöste Messungen des CD in Absorptionsexperimenten Reaktionen chiraler Moleküle mit einer zeitlichen Auflösung von 280 fs studiert werden <sup>49</sup>. Schließlich erlaubten fs-Laserpulse die Messung von Asymmetrien in der Photoelektronen-



Winkelverteilung von chiralen Molekülen <sup>46</sup> für die bis dahin eine Ein-Photonenionisation durch Synchrotronstrahlung verwendet wurde <sup>z.B. 38,39,52–54</sup>.

## Zielsetzung und Motivation

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Konzept der Chiralitätsanalyse mittels LIMS auf fs-Laserpulse zu übertragen und zu erweitern. Eine Femtosekunde ist eine sehr kleine Zeiteinheit, und liegt in der Größenordnungen molekularer Schwingungen und Rotationen. Da dies die erste Arbeit auf dem Gebiet der Chiralitätsanalyse mit solch kurzen Pulsen sind, wurde untersucht ob neuartige Wechselwirkungen der Laserpulse mit den chiralen Molekülen gefunden werden. Aus der kurzen Pulsdauer von fs-Laserpulsen resultiert eine große spektrale Breite und eine hohe Spitzenintensität. Alle diese Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit im Hinblick auf ihren Einfluss auf die Bestimmung des Circular dichroismus untersucht.

Dazu wurde zunächst in meiner Diplomarbeit in einer (1+2)-REMPI anhand von 3-Methylcyclopentanon der Circular dichroismus in Ionenausbeuten für den  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang der Carbonylgruppe genauer charakterisiert <sup>55,56</sup>. Es zeigte sich ein, von den Experimenten mit ns-Laserpulsen abweichendes Verhalten im Bezug auf die wellenlängenabhängige Größe des CD in Ionenausbeuten <sup>42,55</sup>. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher die Frage geklärt werden, ob und in welcher Weise der Circular dichroismus in Ionenausbeuten in (1+2)-REMPI für 3-Methylcyclopentanon von der Pulsdauer beeinflusst wird. Dafür wird ein Pulsformer im ultravioletten Spektralbereich benötigt. Allerdings arbeiten gängige Pulsformer im sichtbaren (VIS) oder nahinfraroten (NIR) Spektralbereich und sowohl die Pulsformung wie auch die Pulsvermessung im ultravioletten (UV) Spektralbereich ist Gegenstand aktueller Forschung <sup>z. B. 57,58</sup>. Für diese Anforderungen ist ein Pulsformer in der Littrow-Anordnung ideal, weil die verwendeten Optiken kostengünstig und schnell an die erforderliche Wellenlänge angepasst werden können, wie in Kapitel 3.2.1 gezeigt wird. Weiterhin erlaubt dieser Aufbau eine relative Quantifizierung der Pulsdauer anhand der Verschiebung der einzelnen Komponenten untereinander, wodurch eine tatsächliche Vermessung der Laserpulse nicht zwingend



erforderlich ist <sup>59</sup>.

Einen neuartigen Zugang zur Chiralitätsanalyse bieten nicht-lineare optische Prozesse, welche intensiv untersucht werden <sup>44,60–64</sup>. Zur Zeit werden dabei vor allen Zwei-Photonenprozesse untersucht, weil diese auch mit ns-Laserpulsen realisiert werden können und eine theoretische Beschreibung zugänglich ist <sup>41,44,46,63,65,66</sup>. Mit fs-Laserpulsen sind auch nicht-lineare optische Prozesse höherer Ordnung realisierbar (s. Kapitel 2.2.1), weshalb die Möglichkeit einer Chiralitätsanalyse durch solche Prozesse im NIR Spektralbereich untersucht wurde. Da der Circular dichroismus in der Regel recht klein und schwierig zu messen ist <sup>19</sup>, wurde untersucht, ob durch nicht-linearen optische Prozesse die zumessenden Effekte verstärkt werden.

In früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe Weitzel konnten durch gechirpte fs-Laserpulse die Konstitutionsisomere *ortho*- und *para*-Xylol unterschieden werden <sup>67</sup>. Dabei wurde unter anderem für die Ionenausbeute von doppelt geladenen  $C^{2+}$  Ionen im Verhältnis zur Ionenausbeute des Mutterions eine unterschiedliche Chirpabhängigkeit beider Konstitutionsisomere festgestellt. Folglich sollte untersucht werden, inwieweit sich solche Untersuchungen auch auf die Chiralitätsanalyse übertragen lassen.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse tragen darüber hinaus zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkung von zirkular polarisierter Strahlung mit chiralen Molekülen bei.



## Kapitel 2

### Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis der durchgeführten Experimente erläutert. Zunächst wird auf die Eigenschaften, die Manipulation und die Charakterisierung von fs-Laserpulsen eingegangen. Anschließend werden Ionisationsmechanismen und Massenspektrometrie erläutert. Schließlich wird das Konzept des Circular dichroismus und die damit verbundene Chiralitätsanalyse erörtert.

#### 2.1 Ultrakurze Laserpulse

Als ultrakurz werden im Rahmen dieser Arbeit Ereignisse beschrieben, deren Dauer im Bereich von einigen fs ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ , s. Kapitel 1) liegt. Aufgrund der generell hohen Intensität ultrakurzer Laserpulse, werden auch wichtige Konzepte der nicht-linearen Optik erläutert. Zunächst werden die wichtigen Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse hergeleitet. Es folgt eine Beschreibung der Erzeugung solcher Pulse und jeweils ein Unterkapitel über die Manipulation und Charakterisierung dieser Laserpulse. Dabei wird im Wesentlichen der mathematische Formalismus der Quellen <sup>68</sup> und <sup>69</sup> verwendet.



### 2.1.1 Eigenschaften

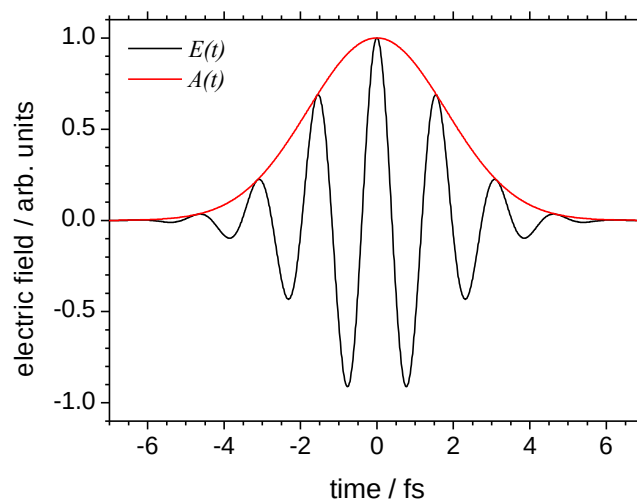
Ein Laserpuls besteht aus einem elektrischen und einem magnetischen Feld, welche orthogonal zueinander ausgerichtet sind. Um bedeutsame Eigenschaften von fs-Laserpulsen darzustellen, ist es zunächst ausreichend das elektrische Feld zu betrachten. Der Realteil des resultierenden elektrischen Feldes  $E(t)$  lässt sich für linear polarisiertes Licht beschreiben durch <sup>68</sup>:

$$E(t) = A(t) \cdot \cos(\omega_0 t + \Phi_0) \quad (1)$$

Dabei ist  $A(t)$  die Einhüllende (*engl. envelope function*),  $\omega_0$  die Trägerfrequenz (*engl. carrier frequency*) und  $\Phi_0$  die Träger-Einhüllende-Phase (*engl. carrier envelope phase*, CEP). Die Frequenz des Lichtfeldes  $\nu_0$  ist über  $\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$  mit der Trägerfrequenz verknüpft. Die Intensität des Pulses ergibt sich aus der Einhüllenden, der Lichtgeschwindigkeit  $c$ , der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  sowie dem Brechungsindex  $n$ :

$$I(t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot c \cdot n \cdot A(t)^2 \quad (2)$$

In Abbildung 2 ist exemplarisch das elektrische Feld, sowie die Einhüllende eines gaußförmigen Laserpulses mit  $\Phi_0 = 0$  dargestellt.



**Abbildung 2:** Elektrisches Feld (schwarz) und Einhüllende (rot) eines fs-Laserpulses.



Für den in Abbildung 2 dargestellten Laserpuls liegen das Maximum des elektrischen Feldes und das Maximum der Amplitude zur gleichen Zeit vor ( $\Delta t = 0$ ). Mit Änderung der Träger-Einhüllenden-Phase verschieben sich beide Maxima zueinander, bis sich bei einer Phase  $\Phi_a = \pi$  das Minimum des elektrischen Feldes mit dem Maximum der Einhüllenden überlagert. Studien konnten einen Einfluss der Träger-Einhüllenden Phase auf die Lokalisierung von Bindungselektronen zeigen<sup>70–72</sup>. Aufgrund der häufigeren Oszillationen des elektrischen Feldes für Pulse mit Pulsdauern oberhalb weniger fs, ist der Einfluss der Phase jedoch vernachlässigbar und für die vorliegende Arbeit unbedeutend.

Zur Herleitung der zeitabhängigen, instantanen Frequenz  $\omega(t)$  lässt sich die Phase  $\Phi(t)$  um einen zeitabhängigen Term  $\Phi_a$  erweitern:

$$\Phi(t) = \Phi_0 + \omega_0 \cdot t + \Phi_a(t) \quad (3)$$

Differenziert man die Phase nach der Zeit erhält man die instantane Frequenz  $\omega(t)$ :

$$\omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{d\Phi_a(t)}{dt} \quad (4)$$

Diese kann von nicht-lineare Prozesse wie der *Selbstphasenmodulation* beeinflusst werden und spielt eine Rolle bei der Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen (vgl. Kapitel 2.1.2).

### 2.1.1.1 Das Zeit-Bandbreitenprodukt

Für die weitere Einführung wichtiger Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse ist eine mathematische Beschreibung des elektrischen Feldes sowohl in der Frequenz- als auch in der Zeitdomäne sinnvoll. Das in Gleichung (1) dargestellte elektrische Feld ist über eine Fourier-Transformation mit dem komplexen Spektrum  $\tilde{E}(\omega)$  verknüpft<sup>68</sup>:

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (5)$$

durch das Fourier-Inversions-Theorem erhält man einen Ausdruck für das Spektrum:

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (6)$$

Obige Gleichungen gelten sowohl für negative als auch für positive Frequenzen, es ist hier



jedoch sinnvoll, nur den Bereich mit positiven Frequenzen zu betrachten. Daher werden im Folgenden  $E^+(t)$  sowie  $\tilde{E}^+(\omega)$  betrachtet, welche nur im positiven Frequenzbereich verschieden von null sind.

Da sowohl das elektrische Feld als auch das Spektrum komplexe Funktionen darstellen, können beide folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$E^+(t) = |E(t)| e^{i\Phi(t)} \quad (7)$$

$$\tilde{E}^+(\omega) = |E(\omega)| e^{-i\Phi(\omega)}, \quad (8)$$

Dabei ist  $\Phi(\omega)$  die spektrale Phase. Mit  $A(t) = 2 \cdot |E(t)|$ , Gleichung (3) und der Eulerformel  $e^{i\Phi} = \cos(\Phi) + i \sin(\Phi)$  erhält man für den Realteil des elektrischen Feldes der Gleichung (7) wiederum Gleichung (1). Weiterhin ist es sinnvoll Gleichung (7) und (8) mit Hilfe der frequenz- und zeitabhängigen Intensitäten  $I(\omega)$  und  $I(t)$  auszudrücken:

$$E^+(t) = \sqrt{\frac{I(t)}{2\epsilon_0 c n}} \cdot e^{i(\Phi_0 + \omega_0 t + \Phi_a)} \quad (9)$$

$$\tilde{E}^+(\omega) = \sqrt{\frac{\pi \cdot I(\omega)}{\epsilon_0 c n}} \cdot e^{-i\Phi(\omega)} \quad (10)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann nun für jede beliebige Pulsform das elektrische Feld und das Spektrum berechnet werden. Zur Vereinfachung wird sowohl  $\Phi_0$  als auch  $\Phi_a$  gleich null gesetzt. Dann erhält man für gaußförmige Laserpulse folgende Ausdrücke:

$$E_{Gauss}^+(t) = \frac{E_0}{2} e^{-2 \ln(2) \frac{t^2}{\Delta t^2}} \cdot e^{i\omega_0 t} \quad (11)$$

$$\tilde{E}_{Gauss}^+(\omega) = \frac{E_0 \Delta t}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2 \ln 2}} \cdot e^{\frac{-\Delta t^2}{8 \ln 2} (\omega - \omega_0)^2} \quad (12)$$

Weiterhin ist wichtig, dass die Halbwertbreiten der spektralen und zeitlichen Intensität ( $\Delta \omega$  und  $\Delta t$ ) miteinander verbunden sind. Es ist es allerdings üblicher, die tatsächliche Frequenz des Lichtfeldes  $\Delta \nu$  zu verwenden. Für gaußförmige Pulse erhält man:

$$\Delta t \Delta \nu = \frac{2 \ln 2}{\pi} = 0.441, \quad (13)$$

was auch als *Zeit-Bandbreitenprodukt* bezeichnet wird. Für andere Pulsformen sind entsprechende Werte tabelliert <sup>z.B. 68,73</sup>. Allerdings gilt dieser Zusammenhang nur für eine zeitunabhängige, instantane Frequenz  $\omega(t)$ . Man spricht in einem solchen Fall auch von einem *fourierlimitierten* Laserpuls. Allgemeiner gilt die Ungleichung:  $\Delta t \Delta \nu \geq 0.441$ . Es ist



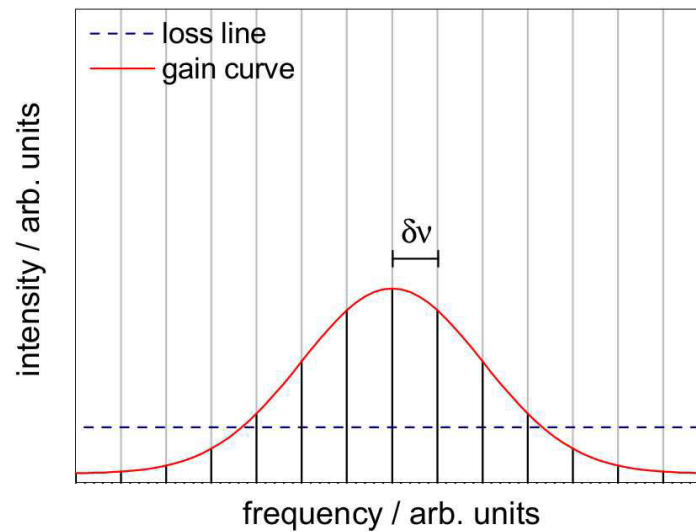
nach Gleichung (13) nicht möglich, einen Laserpuls mit gegebenem Spektrum unendlich zu verkürzen. Vielmehr ist für eine zeitliche Verkürzung von Laserpulsen eine Verbreiterung des Spektrums nötig (z. B. durch Selbstphasenmodulation). Es sei darauf hingewiesen, dass der Zusammenhang von Gleichung (13) letztendlich aus der Heisenbergschen Unschärferelation resultiert <sup>73</sup>.

### 2.1.2 Erzeugung

Ein Laser besteht in der Regel aus zwei Spiegeln, welche die Kavität umschließen. Bildet sich zwischen diesen beiden Spiegel ein Laserpuls aus, wird dieser innerhalb der Kavität hin- und herlaufen. Die Zeit  $t_{RT}$ , die er dafür benötigt, wird durch die Länge der Kavität  $L$  sowie durch die Lichtgeschwindigkeit  $c$  innerhalb der Laserkavität bestimmt:

$$t_{RT} = \frac{2L}{c} \quad (14)$$

Der gepulste Laser emittiert folglich eine Pulsfolge (*engl. pulse train*), wobei der zeitliche Abstand zwischen zwei Pulsen  $t_{RT}$  beträgt. Innerhalb der Laserkavität lassen sich nur Lichtwellen ausbilden, bei denen die Phasenvariation ein Vielfaches von  $2\pi$  ist <sup>73,74</sup> und deren Frequenzabstand  $\delta \nu = 1/t_{RT}$  beträgt <sup>68</sup>. Solche Wellen werden auch als Longitudinalmoden bezeichnet. Tatsächlich lässt sich die Emission einer einzelnen Mode nur durch einigen Aufwand realisieren <sup>z. B. 75</sup> und generell werden immer mehrere Moden innerhalb einer Kavität angeregt. In Abbildung 3 sind mögliche Longitudinalmoden als graue, vertikale Linien dargestellt. Zur Laserleistung tragen allerdings nur die Moden bei, die unterhalb der Verstärkungskurve (*engl. gain curve*) intensiver als der Verlust (*engl. loss*) der Kavität sind. Die gain Kurve zeichnet den Spektralbereich aus in welchem eine Verstärkung der Strahlung möglich ist.



**Abbildung 3:** Veranschaulichung der zur Laserleistung beitragenden Moden. In rot ist die gain Kurve und gestrichelt ist die Verlustschwelle dargestellt. Nur Moden, welche innerhalb der gain Kurve den Intensitätsverlust überkompensieren tragen zur Laserleistung bei. Adaptiert nach <sup>68</sup>.

Das letztendlich resultierende elektrische Feld der Laserstrahlung  $E(t)$  lässt sich als Summe der elektrischen Felder der einzelnen Moden  $n$  beschreiben:

$$E(t) = \sum_{n=0}^{N-1} E_n \cdot \sin[2\pi(\nu_0 + n\delta\nu) \cdot t + \phi_n(t)] \quad (15)$$

dabei ist  $E_n$  die Amplitude und  $\phi_n(t)$  die Phase der  $n$ -ten Mode,  $N$  die Gesamtzahl der Moden und  $\nu_0$  die Mode mit der kleinsten realisierbaren Frequenz.

Zur Realisierung von Laserpulsen im Bereich von fs ist es erforderlich, die angeregten Moden in eine feste Phasenbeziehung zu bringen. Dieser Vorgang wird als *Modenkopplung* bezeichnet. Der einfachste Fall einer festen Phasenbeziehung ist:  $\phi_n(t)=0$ . Nimmt man weiterhin an, dass die Amplituden der einzelnen Moden gleich sind ( $E_n=E_0$ ) erhält man aus Gleichung (15):

$$E(t) = E_0 \frac{\sin(N\pi\delta\nu t)}{\sin(\pi\delta\nu t)} \sin[2\pi(\nu_0 + (N-1)\delta\nu/2) \cdot t] \quad (16)$$

Es resultiert folglich ein elektrisches Feld mit der Zentralfrequenz  $\nu_c = \nu_0 + (N-1)\delta\nu/2$ .

Die Leistung des Lasers  $P(t)$  hängt vom Quadrat der Einhüllenden



$(\sin(N\pi\delta v t))/(\sin(\pi\delta v t))$  (vgl. Kapitel 2.1.1 ) und der mittleren Leistung  $P_0$  einer Mode ab:

$$P(t) = P_0 \cdot \left( \frac{\sin(N\pi\delta v t)}{\sin(\pi\delta v t)} \right)^2 \quad (17)$$

Gleichung (17) zeigt, dass die Leistung der Laserpulse mit der Anzahl der gekoppelten Moden  $N$  zunimmt. Die Spitzenleistung  $P_{max}$  nimmt sogar quadratisch mit der Anzahl der Moden zu:  $P_{max} \sim N^2$ . Modenkopplung eignet sich also um Pulse mit sehr hohen Spitzenintensitäten zu generieren. Schließlich lässt sich feststellen, dass die Dauer der emittierten Laserpulse proportional zu  $1/N$  ist:

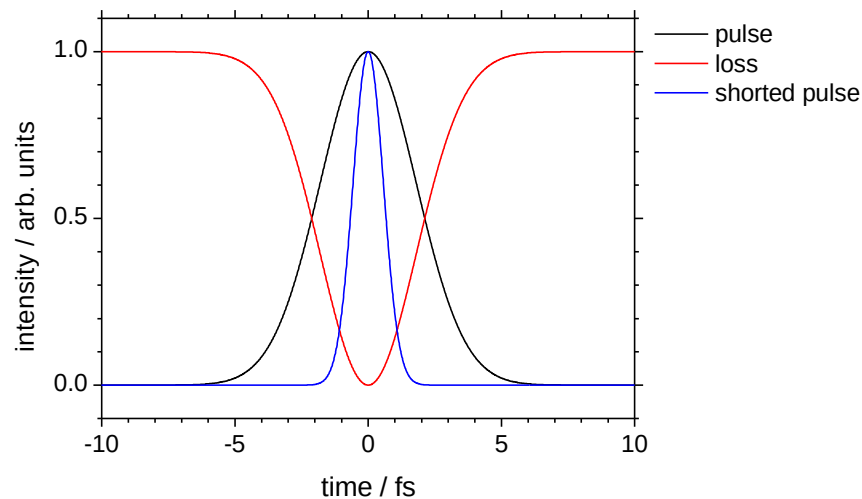
$$\Delta t \approx \frac{t_{RT}}{N} \quad (18)$$

Es lassen sich also umso kürzere Pulse realisieren, je mehr Moden angeregt und gekoppelt werden. Daher werden für die Erzeugung von fs-Pulsen Laser verwendet, deren Lasermedia über ein sehr breites gain-Spektrum verfügen. Dabei werden über 10 000 Moden angeregt<sup>73</sup>. Da jede einzelne Mode einer Frequenz entspricht, wird durch die Vielzahl an Moden, die zur Erzeugung ultrakurzer Pulse angeregt werden, ein polychromatisches Spektrum erzeugt. Die Spektren der verwendeten fs-Laserpulse sind in Kapitel 3.1 und 3.3 dargestellt.

Vor allem die Entwicklung von Titan-Saphir Lasern<sup>76,77</sup> erlaubte eine breite Anwendung von fs-Laserpulsen. Diese Feststofflaser erlauben die Realisierung sehr vieler Frequenzen innerhalb der Kavität, wodurch sehr kurze Laserpulse erzeugt werden können<sup>78</sup>. Um Moden in eine feste Phasenbeziehung zu bringen werden sowohl *passive Modenkopplung* als auch *aktive Modenkopplung* verwendet. Bei der aktiven Modenkopplung wird ein externes Signal zur Laserpulserzeugung verwendet. Bei der passiven Modenkopplung werden nicht-lineare optische Effekte innerhalb der Kavität ausgenutzt. Für diese nicht-lineare Optik werden meist sättigbare Absorber oder der Kerr-Effekt verwendet. *Sättigbare Absorber* weisen eine intensitätsabhängige Reflektivität auf, wodurch weniger intensive Strahlung schlechter reflektiert wird, als sehr intensive Strahlung. Das heißt, innerhalb der Kavität wird durch den Absorber ein loss eingeführt, welcher für die weniger intensiven Bereiche eines Pulses größer ist als für den intensiven spektralen und zeitlichen Bereich des Laserpulses<sup>79</sup>.



Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4 ein Beispiel für die Pulserzeugung mittels eines sättigbaren Absorbers dargestellt. Ein Puls wird durch den eingeführten loss unterschiedlich stark abgeschwächt und dadurch verkürzt. Bereits nach 10 Umläufen innerhalb der Kavität hat die Pulsdauer deutlich abgenommen.



**Abbildung 4:** Veranschaulichung der Funktionsweise eines sättigbaren Absorbers. Ein Laserpuls (schwarz) erfährt einen intensitätsabhängigen loss (rot) innerhalb der Kavität, wodurch die weniger intensiven Bereiche des Pulses unterdrückt werden. Bereits nach 10 Umläufen wird ein deutlich kürzerer Puls erhalten (blaue Kurve).

Analog zum sättigbaren Absorber kann der in Titan-Saphir Lasermedien vorhandene Kerr-Effekt fungieren. Dieser beruht auf der Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex<sup>69,73</sup>:

$$n = n_0 + n_2 \cdot I(t) \quad (19)$$

dabei ist  $n_0$  der Brechungsindex des Materials ohne Lichtfeld,  $n_2$  der nicht-lineare Brechungsindex und  $I(t)$  die zeitabhängige Intensität des Feldes. Der Kerr-Effekt verursacht eine Selbstfokussierung intensiver Strahlung innerhalb des Mediums. Durch eine genaue Fokussierung des Pumpstrahls und Überlagerung mit dem Laserstrahl im Medium wird mit Hilfe des Kerr-Effektes oftmals ein zusätzlicher gain für die intensiveren Bereiche eines Laserpulses erzeugt. Alternativ kann auch die nicht-fokussierte, weniger intensive Strahlung mit Hilfe einer Apertur herausgefiltert werden<sup>79</sup>. Es kommt weiterhin zu



einer *Selbstphasenmodulation* durch den Kerr-Effekt <sup>69</sup>. Nach der Strecke  $L_K$  innerhalb des Mediums ist die Phasenverschiebung  $\Phi(t)$  gegeben durch:

$$\Phi(t) = \frac{\omega}{c} \cdot n_2 \cdot I(t) \cdot L_K \quad (20)$$

Es resultiert schließlich eine Verbreiterung des Spektrums  $\Delta\omega$  die mit Hilfe der Spitzenintensität  $I_0$  und der Pulsdauer  $\tau$  berechnet werden kann:

$$\Delta\omega(t) = \frac{\omega}{c} \cdot n_2 \cdot \frac{I_0}{\tau} \cdot L \quad (21)$$

Dieser Effekt ist für verschiedene Materialien seit 1970 bekannt <sup>80</sup> und wird heutzutage auch in Glasfasern zur spektralen Verbreiterung von fs-Laserpulsen genutzt <sup>81</sup>. Zunächst sind die dabei entstehenden Laserpulse stark gechirpt. Durch die Verwendung spezieller optischer Aufbauten oder Komponenten (gechirpte Spiegel) lassen sich diese Pulse allerdings deutlich verkürzen (vgl. Kapitel 3.2 ). Schließlich werden, aufgrund der höheren spektralen Bandbreite, Pulse erhalten, welche deutlich kürzer sind als die ursprünglich verwendeten.

## 2.2 Manipulation ultrakurzer Laserpulse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ultrakurze Laserpulse kontrolliert im Bezug auf Wellenlänge, Pulsform und Polarisationszustand verändert. Zum besseren Verständnis dieser Laserpulsmanipulation sollen die theoretischen Grundlagen der beteiligten Prozesse erörtert werden.

### 2.2.1 Frequenzmanipulation durch nicht-lineare Optik

Aufgrund der hohen Intensität ultrakurzer Laserpulse sind nicht-lineare optische Prozesse zugänglich, welche verwendet werden können um neue Frequenzen zu generieren. Grundlage dieser Prozesse bilden die makroskopischen Maxwell-Gleichungen:





$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \quad (22)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (23)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (24)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{\delta \vec{D}}{\delta t} + \vec{J}_f \quad (25)$$

dabei ist  $\vec{D}$  die elektrische Flussdichte,  $\rho_f$  ist die freie (ungebundene) Ladungsdichte,  $\vec{J}_f$  ist die freie (ungebundene) Stromdichte und  $\vec{E}$  sowie  $\vec{B}$  sind das elektrische bzw. magnetische Feld.

Zur Beschreibung der durch elektromagnetische Strahlung induzierten optischen Prozesse kann nun davon ausgegangen werden, dass Ströme und Ladungen zunächst nicht vorhanden sind, wodurch sowohl  $\vec{J}_f$  als auch  $\rho_f$  vernachlässigt werden können. Unter Verwendung der elektrischen Dipolnäherung und gegebenem elektrischen Feld  $\vec{E}$  wird also die elektrische Flussdichte  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  bzw. die durch das Lichtfeld induzierte Polarisation  $\vec{P}$  interessant. Diese kann als Taylorreihe in Abhängigkeit von  $E$  entwickelt werden:

$$\vec{P} = P(0) + E \left( \frac{dP}{dE} \right)_0 + \frac{E^2}{2} \left( \frac{d^2 P}{dE^2} \right)_0 + \frac{E^3}{6} \left( \frac{d^3 P}{dE^3} \right)_0 + \dots \quad (26)$$

Durch Vernachlässigen der Polarisation  $P(0)$  und mit Hilfe der elektrischen Suszeptibilität  $\chi$  folgt für  $\vec{P}$ :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + (\epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}) \vec{E} + ((\epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}) \vec{E}) \vec{E} + \dots \quad (27)$$

Dabei ist der erste Term in obiger Gleichung die lineare Polarisation und alle weiteren Terme entsprechen der nicht-linearen Polarisation<sup>69</sup>:

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} \quad (28)$$

Zur Beschreibung des elektrischen Feldes ist es an dieser Stelle hilfreich folgende Formulierung zu verwenden:

$$\vec{E} = \vec{E}(\omega) e^{i\vec{k}\vec{r} - \omega t} \quad (29)$$

dabei ist  $\vec{k}$  der Wellenvektor,  $\vec{r}$  entspricht den Koordinaten im Raum und  $\omega$  ist die Frequenz des elektrischen Feldes. Entsprechend ist natürlich auch die Polarisation und die Suszeptibilität abhängig von  $\omega$  und die Polarisation zweiter und dritter Ordnung



ergeben sich zu <sup>69</sup>:

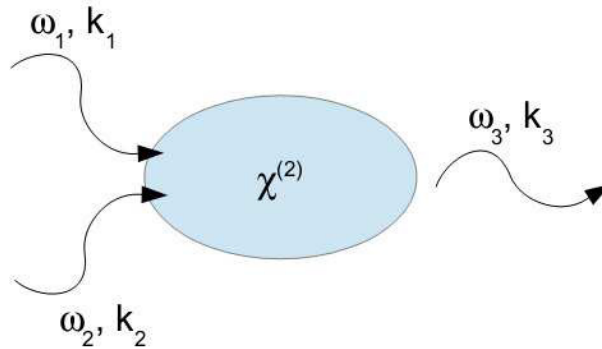
$$\vec{P}^{(2)}(\omega) = \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \quad (30)$$

$$\vec{P}^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \vec{E}(\omega_3) \quad (31)$$

Die Polarisation zweiter Ordnung bzw.  $\chi^{(2)}$  ist also für Prozesse mit drei unterschiedlichen Frequenzen entscheidend, wie *Summen-* oder *Differenzfrequenzbildung* (vgl. Abbildung 5). Die Polarisation dritter Ordnung bzw.  $\chi^{(3)}$  spielt bei der Erzeugung von fs-Laserpulsen eine Rolle und ist verantwortlich für den Kerr-Effekt wie die *Selbstphasenmodulation* (vgl. Kapitel 2.1.2). Während die lineare Suszeptibilität  $\chi^{(1)} \approx 1$  ist, liegt die Größenordnung der Suszeptibilität zweiter Ordnung von  $\chi^{(2)} = 10^{-10} \text{ m/V}$  bis  $\chi^{(2)} = 10^{-13} \text{ m/V}$  und die Suszeptibilität dritter Ordnung ist typischerweise  $\chi^{(3)} = 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$  bis  $\chi^{(3)} = 10^{-23} \text{ m}^2/\text{V}^2$  <sup>82</sup>. Diese Werte zeigen, dass für solche nicht-linearen optischen Prozesse tatsächlich sehr intensive Laserstrahlung nötig ist. Mithilfe des verwendeten Laser können elektrische Felder in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ m/V}$  erzeugt werden und es lassen sich daher nicht-linearen Prozesse induzieren. Betrachten wir nun Prozesse, bei denen drei Wellen miteinander wechselwirken, was auch als *drei-Wellen-Mischung* (engl. *three wave-mixing*) bezeichnet wird. Im Folgenden sollen die Fälle der Summen- und Differenzfrequenzbildung sowie der parametrischen Verstärkung erörtert werden.

### 2.2.1.1 *Drei-Wellen-Mischung*

Der einfachste Fall von Summenfrequenzbildung  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  ist für  $\omega_1 = \omega_2$  die Erzeugung von  $\omega_3 = 2\omega_1$  aus der Fundamentalfrequenz  $\omega_1$ , was auch als Frequenzverdopplung (engl. *second harmonic generation* (SHG)) bezeichnet wird. Drei-Wellen-Mischungen sowie die Summenfrequenzbildung oder die Differenzfrequenzbildung werden in Abbildung 5 illustriert.



**Abbildung 5:** Summenfrequenzbildung für  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  bzw. Differenzfrequenzbildung für  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ . Adaptiert nach <sup>69</sup>.

Da in zentrosymmetrischen Materialien sämtliche Suszeptibilitäten gerader Ordnung wegfallen und für beide Prozesse  $\chi^{(2)}$  entscheidend ist, können Summen- und Differenzfrequenzbildung nur stattfinden, wenn das Material kein Inversionszentrum aufweist <sup>69,82</sup>. Typische nicht-lineare Medien sind  $\beta$ -Bariumborat ( $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , BBO), Lithiumtriborat ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , LBO) oder Kaliumtitanlyphosphat ( $\text{KTiOPO}_4$ , KTP) <sup>73</sup>.

Um die Bedingungen für eine effiziente Frequenzkonversion zu verstehen, ist es hilfreich den einfachen Fall der SHG zu betrachten bei dem die Frequenz  $\omega_1$  verdoppelt wird. Dazu werden Dispersion und andere mögliche Verluste im nicht-linearen Medium vernachlässigt. Es wird außerdem davon ausgegangen, dass sich die einhüllende Funktion des fundamentalen und des frequenzverdoppelten Laserpulses nur langsam in Raum und Zeit ändert, was auch als *slowly varying envelope approximation* bekannt ist. Nimmt man weiterhin an, dass das elektrische Feld der Fundamentalen durch die Frequenzverdopplung nicht abgeschwächt wird, so ist die Intensität der Verdoppelten  $I(2\omega_1)$  als Funktion der Länge des nicht-linearen Mediums  $L$ :

$$I(2\omega_1, L) \propto \frac{\omega_1^2 (\chi^{(2)})^2}{n_{2\omega_1} n_{\omega_1}^2} \left( \frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} \right)^2 L^2 I_{\omega_1}^2 \quad (32)$$

dabei sind  $n_{2\omega}$  und  $n_{\omega}$  die Brechungsindices der Verdoppelten und der Fundamentalen,



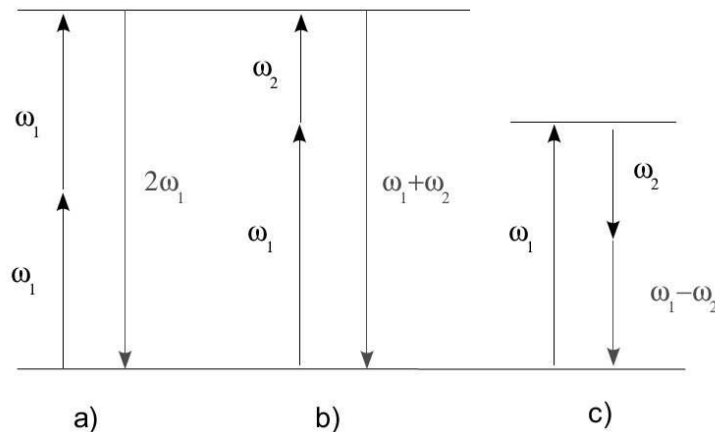
$I_{\omega_1}$  ist die Intensität der Fundamentalen und  $\Delta k = 2k_1 - k_2$  ist die Differenz der Wellenvektoren (*engl. wave-vector mismatch*) der beiden elektrischen Felder. Gleichung (32) zeigt, dass die Intensität der Verdoppelten quadratisch mit der Intensität der Fundamentalen ansteigt. Weiterhin sollte  $I(2\omega_1)$  quadratisch mit der Länge des Mediums ansteigen, was nur gilt, solange  $I(2\omega_1) \ll I_{\omega_1}$ . Mit ansteigender Intensität  $I(2\omega_1)$  wird allerdings die Intensität der Fundamentalen im nicht-linearen Medium sinken, was dann die Intensität der verdoppelten beeinflusst. Außerdem wird aus Gleichung (32) deutlich, dass die Effizienz der Frequenzkonversion für sehr kleine Werte von  $\Delta k$  maximal wird, wobei für  $\Delta k = 0$ ,  $I(2\omega_1) = 0$  resultieren würde.  $\Delta k = 0$  wird auch als *phase-matching condition* bezeichnet wird.

Da die Impulse der Photonen über das Planck'sche Wirkungsquantum mit den Wellenvektoren verknüpft sind ( $p = \hbar k$ ) ist die phase-matching condition das Resultat der Impulserhaltung<sup>69</sup>. Praktisch wird dies über die Brechungsindices der Fundamentalen und der Verdoppelten realisiert. In einem doppelbrechenden Medium kann die phase-matching condition dadurch realisiert werden, dass die Brechungsindices der ordentlichen und außerordentlichen Welle  $n_o$  bzw.  $n_e$  für die beteiligten Frequenzen gleich sind:

$$n_o(\omega_1) = n_e(2\omega_1) \quad (33)$$

Im Labor wird durch Variation der Orientierung, der Temperatur oder durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes die Bedingung gemäß Gleichung (33) im nicht-linearen Medium hergestellt. Da die ordentliche und die außerordentliche Achse eines doppelbrechenden Mediums orthogonal zueinander stehen, sind folglich auch die Verdoppelte und die Fundamentale orthogonal zueinander ausgerichtet. Es ist weiterhin erwähnenswert, dass in einem nicht-doppelbrechenden Material die Bedingung  $n(\omega_1) = n(2\omega_1)$  aufgrund der Dispersion nicht möglich ist<sup>73</sup>.

Betrachtet man allgemein die Summenfrequenzbildung mit  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  und  $\omega_1 \neq \omega_2$  so ergibt sich  $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$ <sup>69</sup>. Die resultierende Intensität korreliert wiederum quadratisch mit der Intensität der Fundamentalen. Für die Differenzfrequenzbildung mit  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$  ist die Wellenvektorendifferenz  $\Delta k = k_1 - k_2 - k_3$ . In Abbildung 6 sind die Wellenvektoren der beschriebenen Frequenzverdopplung, der Summenfrequenzbildung und der Differenzfrequenzbildung grafisch dargestellt.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung nicht-linearen optischer Prozesse a) Frequenzverdopplung, b) Summenfrequenz- und c) Differenzfrequenzbildung.

Eine weitere Möglichkeit der Wechselwirkung dreier Frequenzen in einem nicht-linearen optischen Medium stellt die *optische-parametrische Verstärkung* (engl. *optical parametric amplification*) dar.

Durch diese Verstärkung werden aus der eingestrahlten Frequenz der Fundamental  $\omega_3$  so genannte *signal*  $\omega_1$  und *idler*  $\omega_2$  Frequenzen generiert, wobei  $\omega_1 > \omega_2$ . Dabei muss die Energieerhaltung  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  sowie die Impulserhaltung  $k_3 = k_1 + k_2$  gelten. In nicht-linearen Medien können wiederum durch Einstellen der entsprechenden Brechungsindices die signal und idler Frequenzen gewählt werden, wobei gelten muss:

$$n_3(\omega_3) = n_1(\omega_1) + n_2(\omega_2) \quad (34)$$

Man kann die parametrische Verstärkung auch als zeitlich-invertierte Summenfrequenzbildung verstehen, bei der folglich aus einem Photon zwei Photonen unterschiedlicher Energie generiert werden. Es ist allerdings bemerkenswert, dass die parametrische Verstärkung nur ab einer bestimmten Intensität der Fundamental  $I_{th}$  stattfindet<sup>69</sup>, während die Summenfrequenzbildung keine solche Intensität benötigt. (vgl. Gleichung (32))<sup>83</sup>.



### 2.2.2 Pulsdauermanipulation

Aufgrund der extrem kurzen Dauer von fs-Laserpulsen ist eine gezielte Variation der Pulsdauer und damit des elektrischen Feldes in der Zeitdomäne nicht möglich. Folglich muss die Pulsdauermanipulation in der Frequenzdomäne stattfinden. Aufbauten, welche diese Manipulation zulassen, sind in Kapitel 3.2 vorgestellt. Prinzipiell lassen sich fs-Pulse sowohl verlängern als auch verkürzen. Für eine Verkürzung ist generell eine Verbreiterung des Spektrums nötig, wie sie Kapitel 2.1.2 erläutert wird. Im Rahmen der in Kapitel 4 vorgestellten Experimente, wurde vor allem die Verlängerung von Laserpulsen verwendet. Bei der Manipulation der Pulsdauer wird die zeitliche Änderung der instantanen Frequenz interessant. Dazu ist es hilfreich, sich klar zu machen, dass ein ultrakurzer Laserpuls als kohärentes Wellenpaket vieler monochromatischer Wellen beschrieben werden kann. Trifft dieses Wellenpaket auf ein dispersives Medium, so kommt es zu einer unterschiedlichen Verzögerung der monochromatischen Wellen. Dieses Verhalten kann durch eine Taylorreihenentwicklung der spektralen Phase beschrieben werden <sup>68</sup>:

$$\begin{aligned}\phi(\omega) = & \phi(\omega_0) + \frac{d\phi(\omega)}{d\omega}(\omega - \omega_0) \\ & + \frac{1}{2!} \frac{d^2\phi(\omega)}{d\omega^2}(\omega - \omega_0)^2 \\ & + \frac{1}{3!} \frac{d^3\phi(\omega)}{d\omega^3}(\omega - \omega_0)^3 + \dots\end{aligned}\quad (35)$$

Es ist im Allgemeinen ausreichend die ersten vier Glieder der Reihenentwicklung zu betrachten. Aufgrund deren Bedeutung für die Eigenschaften ultrakurzer Pulse werden die wichtigsten Terme im Folgenden nochmals separat benannt. Die spektrale Phase der Zentralfrequenz entspricht im Betrag der Träger-Einhüllenden Phase  $-\phi(\omega_0) = \Phi_0$ .

Die erste Ableitung der spektralen Phase nach der Frequenz wird auch Gruppenlaufzeit (*engl. group delay*,  $T_g$ ) genannt:

$$T_g = \frac{d\phi(\omega)}{d\omega} \quad (36)$$

$T_g$  beschreibt den relativen, zeitlichen Versatz einzelner Frequenzen und führt damit zu einer Verschiebung der Pulses entlang der Zeitskala. Eine positive Gruppenlaufzeit (z.B. in



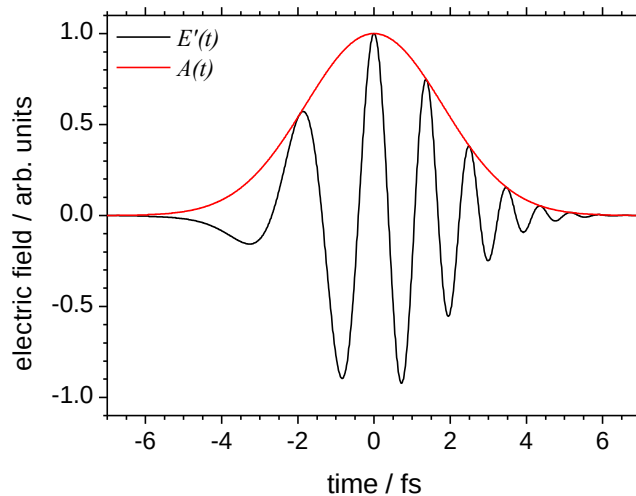
einem optisch transparentem Medium) hat also eine Verzögerung des Pulses zur Folge. Von Bedeutung für die durchgeführten Experimente ist im Besonderen die Gruppenlaufzeitdispersion (*engl. group delay dispersion, GDD*), welche folgendermaßen definiert ist:

$$GDD = \frac{d^2 \phi(\omega)}{d\omega^2} \quad (37)$$

Die GDD führt zu einer linearen Änderung der Frequenz mit der Zeit. Eine solche Änderung wird auch als linearer Chirp (*engl. to chirp = zwitschern*) bezeichnet. Weiterhin wird ein linearer Chirpparameter  $\alpha$  definiert:

$$\alpha = \frac{1}{2!} \cdot GDD = \frac{1}{2!} \frac{d^2 \phi(\omega)}{d\omega^2} \quad (38)$$

In Abbildung 7 ist die Einhüllende sowie ein gechirptes elektrisches Feld dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Frequenz des Lichtfeldes mit der Zeit erhöht, was als positiver Chirp bezeichnet wird. Ein negativer Chirp bewirkt eine Verringerung der Frequenz mit der Zeit.



**Abbildung 7:** Positiv gechirptes elektrisches Feld (schwarz) und Einhüllende (rot) eines fs-Laserpulses.

Das vierte Glied der Reihenentwicklung in Gleichung (35) entspricht der Dispersion dritter Ordnung (*engl. third order dispersion, TOD*):

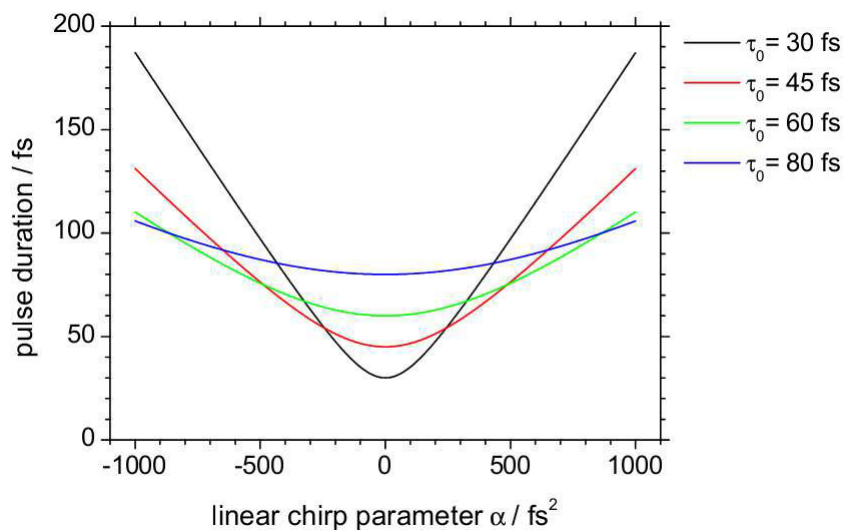
$$TOD = \frac{d^3 \phi(\omega)}{d\omega^3} \quad (39)$$



Aus der kubischen spektralen Phase resultiert eine quadratische Änderung der Frequenz mit der Zeit, also ein quadratischer Chirp. Wird einem fourierlimitierten Laserpuls ein Chirp aufgeprägt, so führt die Verschiebung der spektralen Phase zu einer Verlängerung des Pulses in der Zeitdomäne. Nimmt man einen linearen Chirp an, so lässt sich zeigen, dass die Pulsdauer eines gechirpten Pulses  $\tau_\alpha$  von dem linearen Chirpparameter  $\alpha$  und der Pulsdauer des ungechirpten Pulses  $\tau_0$  abhängt<sup>59,68</sup>:

$$\tau_\alpha = \sqrt{\tau_0^2 + \left(8 \ln 2 \frac{\alpha}{\tau_0}\right)^2} \quad (40)$$

Für geringe Werte des Chirpparameters wird nach obiger Gleichung ein parabolisches Verlauf erhalten, während für große Chirps eine lineare Änderung der Pulsdauer mit dem linearen Chirpparameter  $\alpha$  zu erwarten ist. Weiterhin gilt, dass die Änderung der Pulsdauer umso deutlicher ausfällt, je kürzer die Pulsdauer des ungechirpten Pulses ist. Zur Verdeutlichung ist dieses Verhalten in Abbildung 8 für vier Pulsdauern  $\tau_0$  dargestellt.



**Abbildung 8:** Einfluss eines linearen Chirpparameter auf die Pulsdauer eines zunächst fourierlimitierten Laserpulses.

Neben der bereits vorgestellten Möglichkeit durch aufprägen eines Chirps eine die Pulsdauer zu beeinflussen, ist es weiterhin möglich ohne die Aufprägung eines Chirps Laserpulse zu verlängern. Nimmt man einen fourierlimitierten Puls an, muss das Zeit-Bandbreitenprodukt nach Gleichung (13) konstant bleiben. Wird durch eine Einengung des





Spektrums die spektrale Unschärfe verringert, resultiert eine größere zeitliche Unschärfe und damit eine längere Pulsdauer. Allerdings ist dies nicht ohne einen Intensitätsverlust möglich, weshalb diese Methode nur geringe Pulsdauervariationen für Ionisationsexperimente zulässt. Experimentelle Methoden zur Pulsdauermodulation werden in Kapitel 3.2 eingeführt.

### 2.2.3 Polarisationsmanipulation

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften und die Erzeugung zirkular polarisierter Strahlung erläutert werden, wobei sowohl linear als auch zirkular polarisiertes Licht als Spezialfälle von elliptisch polarisierter Strahlung angesehen werden können. Zum Verständnis der Entstehung von zirkular polarisierter Strahlung ist es hilfreich, das linear polarisierte Laserfeld aus Gleichung (1) zu verwenden und durch ein weiteres elektrisches Feld zu ergänzen, welches orthogonal zum ersteren ausgerichtet ist. Aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung ist es nun wichtig den vektoriellen Charakter der Felder zu berücksichtigen. Dadurch erhält man die Felder  $\vec{E}_x(t)$  und  $\vec{E}_y(t)$ , welche um  $\Delta\phi$  phasenverschoben sind:

$$\begin{aligned} E_x(t) &= \vec{A}_x(t) \cdot \cos(\omega_0 t + \Phi_0) \\ E_y(t) &= \vec{A}_y(t) \cdot \cos(\omega_0 t + \Phi_0 + \Delta\phi) \end{aligned} \quad (41)$$

Unter Anwendung des Superpositionsprinzips, und mit einer Phasenverschiebung von null, resultiert wiederum ein linear polarisiertes Lichtfeld, dessen Orientierung allerdings um  $45^\circ$  verschoben ist.

$$\vec{E}_{xy}(t) = (\vec{A}_x(t) + \vec{A}_y(t)) \cdot \cos(\omega_0 t + \Phi_0) \quad (42)$$

Bei einer Phasenverschiebung von  $\Delta\phi = \pi/2 \pm 2m\pi$  mit  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  lässt sich eines der beiden Lichtfelder auch als Sinusfunktion ausdrücken:

$$\begin{aligned} \vec{E}_x(t) &= \vec{A}_x(t) \cdot \cos(\omega_0 t + \Phi_0) \\ \vec{E}_y(t) &= \vec{A}_y(t) \cdot \sin(\omega_0 t + \Phi_0) \end{aligned} \quad (43)$$

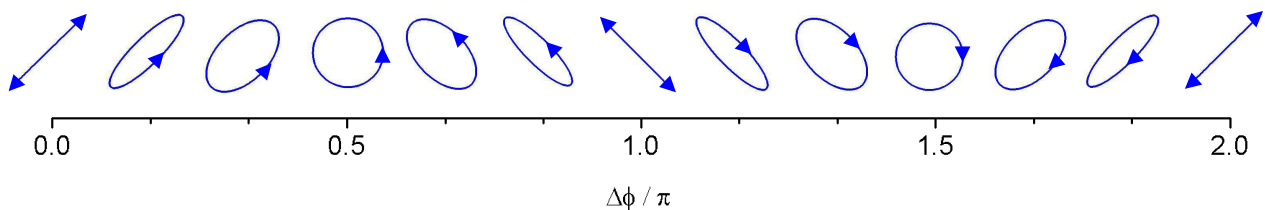
Das resultierende Feld ist folglich:

$$\vec{E}_{xy}(t) = \vec{A}_x(t) \cdot \cos(\omega_0 t + \Phi_0) + \vec{A}_y(t) \cdot \sin(\omega_0 t + \Phi_0) \quad (44)$$



Sind die Amplituden beider Felder identisch erhält man ein Lichtfeld, dessen elektrischer Feldvektor nicht mehr oszilliert, sondern mit konstanter Größe rotiert. Dieses Lichtfeld wird als zirkular polarisiert bezeichnet. Die Frequenzinformation ist dabei in der Rotation enthalten. Je höher die Lichtfrequenz ist, umso schneller rotiert also ein zirkulares Lichtfeld.

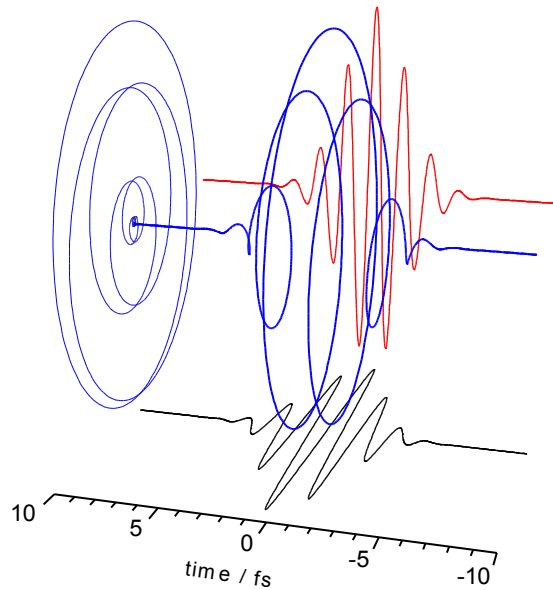
Für unterschiedliche Phasenverschiebungen der elektrischen Felder  $\vec{E}_x(t)$  und  $\vec{E}_y(t)$  werden unterschiedlich polarisierte Lichtfelder erhalten. Für  $\Delta\phi = m \cdot \pi$  werden linear polarisierte Lichtfelder erhalten, wobei für ungerade  $m$  die Orientierung des Lichtfelds um  $90^\circ$  gedreht wird. Für  $\Delta\phi = \pi/2 \pm m\pi$  wird zirkular polarisierte Strahlung erhalten, während für alle anderen Phasenverschiebungen elliptisch polarisierte Strahlung erhalten wird. In Abbildung 9 ist für konstante Amplituden der Zusammenhang zwischen der Phasenverschiebung und dem resultierenden Lichtfeld illustriert.



**Abbildung 9:** Phasenverschiebung zweier orthogonal aufeinander stehender Wellen mit gleicher Amplitude und Lissajous-Figuren (blau) der entstehenden Lichtfelder, welche aus der Superposition der beiden Wellen resultieren. Bei einer Verzögerung von  $0.5$  und  $1.5 \pi$  resultiert zirkular polarisiertes Licht.

Weiterhin ändert sich beim Übergang  $\Delta\phi < \pi$  nach  $\Delta\phi > \pi$  die Drehrichtung der Strahlung. Somit unterscheiden sich die beiden zirkularen Polarisationen bei  $\Delta\phi = \pi/2$  und  $\Delta\phi = 3\pi/2$  durch ihre Drehrichtung.

Für Laserpulse wird wiederum die Zeitabhängigkeit der Amplitude des elektrischen Feldes bedeutsam. In Abbildung 10 ist ein zirkular polarisierter fs-Laserpuls und eine Projektion des entsprechenden Lichtfeldes in eine Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung dargestellt. Außerdem sind die beiden Teilwellen gezeigt, deren Superposition das zirkulare Lichtfeld ergibt.



**Abbildung 10:** Zirkular polarisiertes elektrisches Feld und Projektion des Feldes eines fs-Laserpulses (blau). Weitere Projektionen (rot und schwarz) entsprechen den um  $\pi/2$  verschobenen und orthogonal zueinander stehenden elektrischen Feldern, deren Superposition das zirkulare Laserfeld ergibt.

Zur Herstellung der zirkularen Polarisation wurden im Rahmen dieser Arbeit achromatische Viertelwellenlängen-Plättchen verwendet. Diese können die gewünschte Phasenverschiebung für einen breiten Spektralbereich herstellen (vgl. Kapitel 3.3.3), was für ultrakurze Laserpulse notwendig ist. Diese Plättchen bestehen in der Regel aus zwei doppelbrechenden Materialien, welche zusammen gefügt werden<sup>84</sup>. Aufgrund der Doppelbrechung lassen sich eine schnelle und eine langsame Achse zuordnen (*engl. fast- bzw. slow-axis*), wobei der Brechungsindex für die schnelle Achse  $n_f$  kleiner ist als für die langsame Achse  $n_s$ . Treffen  $\vec{E}_x(t)$  und  $\vec{E}_y(t)$  jeweils auf eine dieser Achsen lässt sich die erhaltene Verzögerung anhand der Dicke des Plättchens  $d$ , sowie der Wellenlänge  $\lambda_0$  berechnen<sup>85</sup>:

$$\Delta \phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot d \left( |n_s - n_f| \right) \quad (45)$$



## 2.3 Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse

Da Laserpulse im Bereich weniger fs sehr kurze Ereignisse darstellen, ist es interessant sich die zeitliche Vermessung solcher Ereignisse genauer anzuschauen. Eine genaue Vermessung mit Hilfe von elektronischen Schaltungen ist dabei nicht möglich. So ist z. B. eine sehr schnelle Photodiode in der Lage Signale im Rahmen von 100 ps zu vermessen<sup>73</sup>. Die zeitliche Vermessung von fs-Laserpulsen benötigt daher optische Methoden, von denen zwei im Folgenden vorgestellt werden sollen.

### 2.3.1 Autokorrelation

Im Allgemeinen wird eine Korrelationsfunktion  $C(\tau)$  zwischen zwei Funktionen  $F(t)$  und  $F'(t)$  folgendermaßen beschrieben:

$$C(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} F'(t) F(t-\tau) dt \quad (46)$$

Ist  $F'(t)$  bekannt, kann durch Messung der Korrelationsfunktion  $F(t)$  bestimmt werden<sup>73</sup>. Ist  $F'(t)$  nicht bekannt, kann die Funktion  $F(t)$  mit sich selbst korreliert werden, was als *Autokorrelation* bezeichnet wird:

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) F(t-\tau) dt \quad (47)$$

Genauer handelt es sich bei Gleichung (47) um eine Autokorrelation erster Ordnung. Auch wenn das Konzept der Autokorrelation in unterschiedlichen Bereichen (z. B. der Unterhaltungsindustrie<sup>86</sup>) angewandt wird, wird im Folgenden nur auf die Autokorrelation zweier Lichtfelder eingegangen.

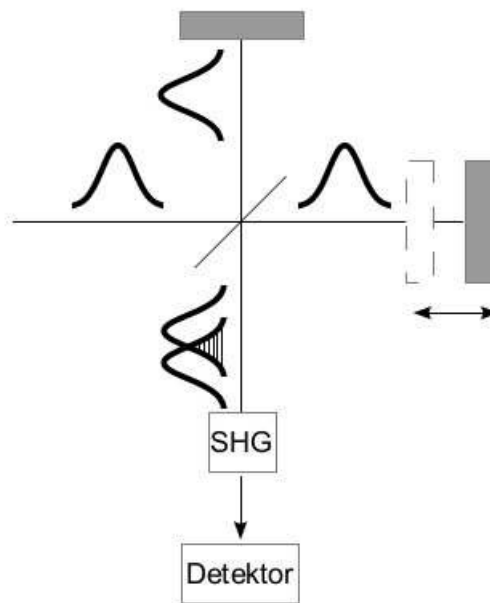
Setzt man nun ein elektrisches Feld für  $F(t)$  ein, so erhält man für die Intensität der Autokorrelation erster Ordnung

$$I_1(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{E}(t) + \vec{E}(t-\tau)|^2 dt, \quad (48)$$

was einem Interferogramm der beiden elektrischen Felder entspricht. Daher kann ein Michelson-Interferometer verwendet werden, um Autokorrelationen zu messen. Der



prinzipielle Aufbau eines Interferometers ist in Abbildung 11 dargestellt. Zunächst wird dazu der zu vermessene Laserpuls durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Durch die Verschiebung des beweglichen Spiegels wird eine unterschiedliche Wegstrecke beider Teilstrahlen generiert, welche die zeitliche Verzögerung (*engl. delay*)  $\tau$  beider Laserpulse induziert. Eine optische Autokorrelation ist also eine Vermessung des Laserpulses in der Zeit-Domäne.



**Abbildung 11:** Schematischer Aufbau für die Messung einer Autokorrelation zweiter Ordnung. Für die Messung einer Autokorrelation erster Ordnung ist der SHG-Kristall zu entfernen, und ein Interferogramm wird erhalten.

Betrachten wir nun eine Autokorrelation zweiter Ordnung. Die gemessene Intensität ist gegeben als <sup>73</sup>:

$$I_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \vec{E}(t) + \vec{E}(t-\tau) \right|^2 dt \quad (49)$$

Für die Messung einer solchen Autokorrelation ist ein nicht-linearer optischer Prozess der entsprechenden Ordnung nötig. In diesem Fall also ein Zwei-Photonen Prozess wie die Frequenzverdopplung (SHG). Ein häufig verwendeter Spezialfall der SHG-Autokorrelation stellt die Intensitäts-Autokorrelation dar <sup>87</sup>. Durch schnelle Variation der Verzögerung



beider elektrischer Felder wird die genaue Struktur des Interferogramms „verschmiert“. Es resultiert eine Autokorrelation deren Intensität von der Intensität des Laserpulses  $I(t)$  bestimmt wird <sup>88</sup>:

$$A_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) I(t-\tau) dt \quad (50)$$

Anhand der Halbwertbreite  $FWHM_A$  (engl. *full width half maximum (FWHM)*) von  $A_2(\tau)$  kann die Dauer des Laserpulses berechnet werden, wofür allerdings eine Pulsform angenommen werden muss. So ist für einen gaußförmigen Laserpuls das Verhältnis von der Halbwertsbreite der Autokorrelation zur Pulsdauer  $FWHM_A/\Delta t = 1.414$ , während für einen  $\text{sech}^2$ -förmigen Puls  $FWHM_A/\Delta t = 1.543$  erhalten wird. Die Annahme eines solchen  $\text{sech}^2$  Pulses führt also automatisch zu kürzeren Pulsdauern. Im Rahmen dieser Arbeit werden gaußförmige Laserpulse angenommen.

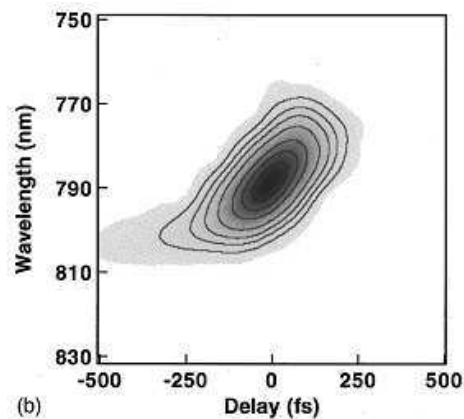
Betrachten wir schließlich noch linear gechirpte Laserfelder. Für eine gegebene Pulsdauer wird sich die Einhüllende und damit die Intensität eines linear gechirpten Pulses nicht von der eines ungechirpten Pulses unterscheiden (vgl. Abbildung 2), weswegen eine Intensitäts-Autokorrelation nicht in der Lage, ist den linearen Chirp eines Laserpulses zu bestimmen.

### 2.3.2 FROG und GRENOUILLE

Eine vollständigere Vermessung des elektrischen Feldes eines Laserpulses  $E(t)$  ist mit einem *frequency resolved optical gating* (FROG) möglich. Dazu wird ebenfalls eine Autokorrelation durchgeführt, allerdings wird nicht nur die Intensität als Funktion der Verzögerung detektiert, sondern mit Hilfe eines Spektrometers sowohl die Intensität als auch die Frequenz der Strahlung. Da diese oftmals durch eine Frequenzverdopplung generiert wird, spricht man auch von einem SHG-FROG. Die erhaltenen Daten stellen folglich eine Intensität als Funktion der Verzögerung (engl. *delay*) der Teilstrahlen untereinander sowie der SHG-Frequenz dar und werden als Spektrogramm bezeichnet <sup>88</sup>. In Abbildung 12 ist zur Veranschaulichung ein Spektrogramm eines linear gechirpten Laserpulses zu sehen. Die zugehörige Intensität ist in einer Falschfarbendarstellung

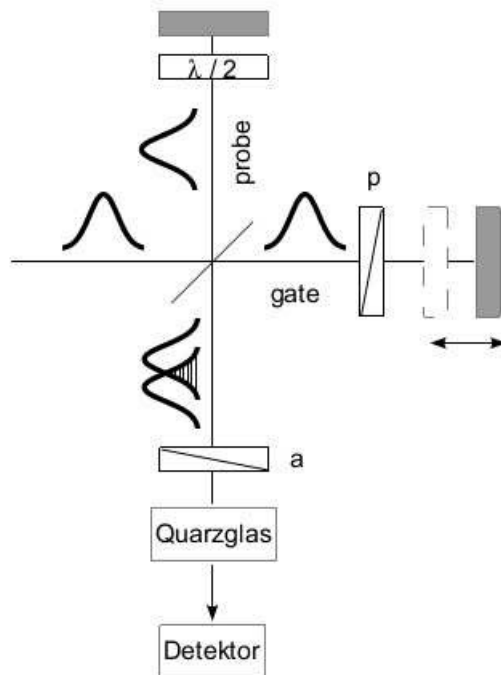


kodiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass kleinere Frequenzen für geringere Verzögerung und höhere Frequenzen für größere Verzögerung gemessen werden. Folglich steigt die Frequenz des elektrischen Feldes mit der Zeit an, was einem positiv gechirpten Laserpuls entspricht.



**Abbildung 12:** Berechnetes Spektrogramm eines linear gechirpten Laserpulses <sup>89</sup>.

Das abgebildete Spektrogramm wurde mit Hilfe eines *polarization gate* (PG) FROG erhalten, welches den Kerr-Effekt und damit eine  $\chi^{(3)}$  Nichtlinearität verwendet. Der Aufbau eines solchen FROG ist in folgender Abbildung dargestellt.



**Abbildung 13:** Aufbau eines PG-FROG.

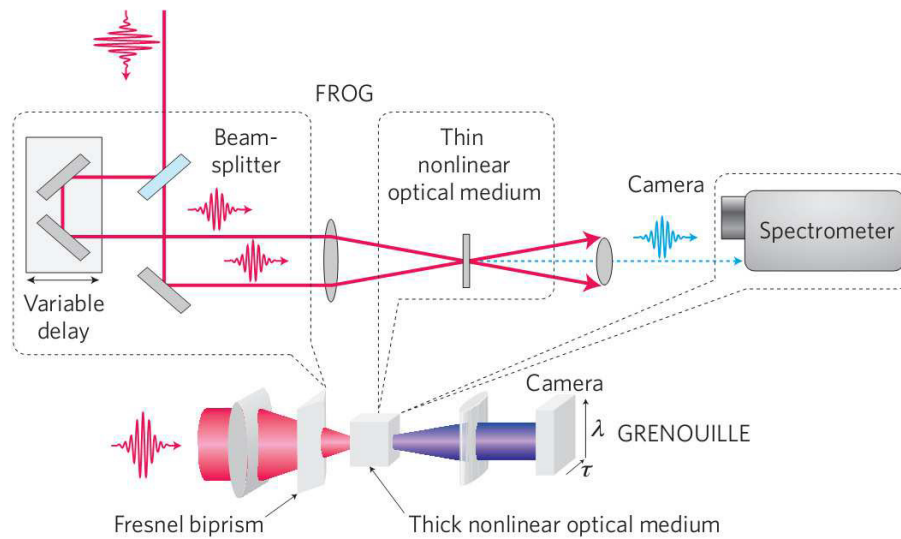
Adaptiert nach <sup>89</sup>.

Hinter dem Strahlteiler wird dabei einer der Pulse als s.g. *gate* Puls verwendet, während der andere als s.g. *probe* Puls fungiert. Die Polarisationsachse des *gate* Pulses wird mit einem  $\lambda/2$ -Plättchen um  $45^\circ$  gedreht, sodass *gate* und *probe* Puls sich um  $45^\circ$  in ihrer Polarisationssebene unterscheiden. Der *probe* Puls durchläuft einen Strahlengang mit zwei gekreuzten Polarisierungen (p und a) und würde alleine nicht von dem Spektrometer detektiert werden. Trifft der *gate* Puls auf das Quarzglas, so erzeugt dieser über den Kerr-Effekt eine Änderung des Brechungsindex, wodurch das Quarzglas wie ein Wellenlängenplättchen wirkt. Durchläuft der *probe* Puls das Glas solange der Kerr-Effekt induziert ist, wird seine Polarisationssebene leicht rotiert werden und er wird teilweise von dem Analysator transmittiert. Dadurch wird eine Autokorrelationsinformation erhalten <sup>88,89</sup>. Natürlich müssen die Relaxationszeiten des Kerr-Effekts bei dieser Methode klein genug sein, um eine sinnvolle Vermessung des Laserpulses zu ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Spektrogramme mit Hilfe eines vereinfachten Aufbaus eines SHG-FROG aufgenommen. Dieser Aufbau wird als *grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light E-fields (GRENOUILLE)* <sup>90</sup> bezeichnet und liefert das gleiche Spektrogramm wie ein SHG-FROG. In Abbildung 14 ist der schematische



Aufbau eines GRENOUILLE mit dem eines SHG-FROG verglichen.



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung eines SHG-FROG und der vereinfachten Variante GRENOUILLE <sup>90</sup>.

In dem GRENOUILLE Aufbau wird der Strahlteiler und die Verzögerung des einen Pulses durch ein Fresnel'sches Biprisma ersetzt, welches aus zwei dünnen Prismen besteht, die an der Unterseite zusammengefügt sind. Wird ein solches Prisma durch einen breiten Strahl ausgeleuchtet, werden zwei Teilstrahlen generiert, welche unter einem bestimmten Winkel miteinander überlagern und interferieren <sup>85</sup>. Die Verzögerung der Teilstrahlen wird dabei horizontal auf den nicht-linearen Kristall und später auf die CCD (*engl. charge-coupled Device*) Kamera übertragen. Die Dicke des Kristalls wird so gewählt, dass die verdoppelten Frequenzen räumlich aufgespalten und separiert werden, wodurch der Kristall auch die Funktion eines dispersiven Elementes in einem Spektrometer übernimmt <sup>88</sup>.

Das vom GRENOUILLE aufgenommene Spektrogramm ist allerdings (wie eine Autokorrelation auch) immer symmetrisch zu einer Verzögerung von null. Daher kann durch ein solches Spektrogramm nicht zwischen positivem und negativem Chirp unterschieden werden <sup>89</sup>. Dieses Problem kann dadurch behoben werden, dass dem eingehenden Laserpuls ein bekannter (positiver oder negativer) Chirp aufgeprägt wird, wodurch sich der gemessene Puls verkürzen oder verlängern wird.



## 2.4 Ionisation mittels ultrakurzer Laserpulse

Da im Rahmen dieser Arbeit enantioselektive Ionisierungen chiraler Moleküle durchgeführt wurden ist, es zum Verständnis der durchgeführten Experimente hilfreich, die grundlegenden Mechanismen der Ionisation von Molekülen mit Hilfe von starken Laserfeldern zu verstehen.

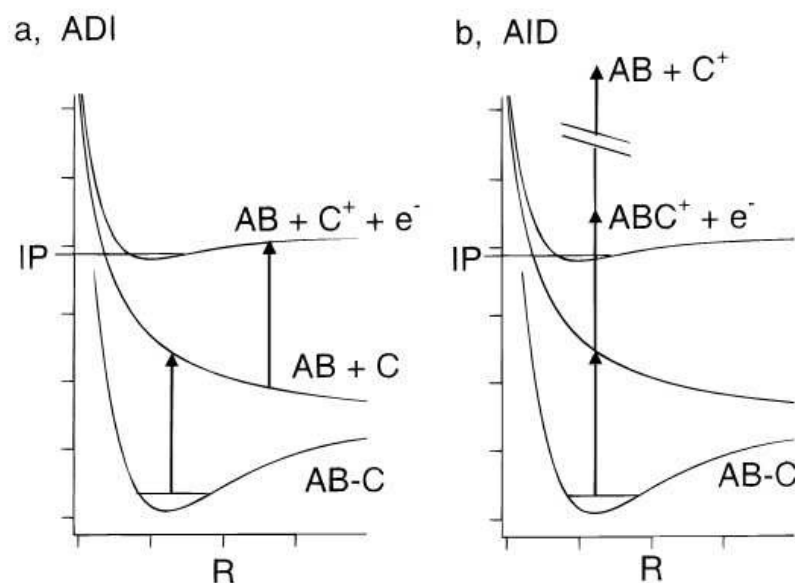
Die Ionisation von Atomen (oder Molekülen) kann, je nach experimentellen Bedingungen, durch unterschiedliche Prozesse erfolgen. Entweder wird das bindende elektrische Potential zwischen Elektron und Kern im Atom gestört, oder Photonen liefern die zur Ionisation benötigte Energie. Wird das Ionisationspotential eines Atoms oder Moleküls durch die Absorption mehrerer Photonen überschritten, so bezeichnet man dies als *Multiphotonen-Ionisation (MPI)*. Wird hingegen das elektrische Feld zwischen Elektron und Atomkern bzw. Molekül derart gestört, dass das Elektron schnell genug aus dem anziehenden Feld heraustunneln kann, so spricht man von *Tunnel-Ionisation (TI)*. Im Folgenden sollen die grundlegenden Eigenschaften beider Ionisationsarten erörtert werden, dabei wird auf die Ionisation von Molekülen eingegangen, da sie für die vorliegende Arbeit wichtiger ist.

### 2.4.1 Multiphotonen-Ionisation

Bei der Multiphotonen-Ionisation kann die Ionisation direkt aus dem Grundzustand eines Moleküls erfolgen, oder es werden Zwischenzustände angeregt, was auch als Resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation (*engl. resonance enhanced multiphoton ionisation (REMPI)*) bezeichnet wird <sup>91</sup>. Bei diesen Zwischenzuständen handelt es sich meist um langlebige Rydbergzustände. REMPI ist damit ein Spezialfall der allgemeineren MPI.

Durch die hohe Energie, welcher die Moleküle bei der Ionisation ausgesetzt sind, kann eine Fragmentierung der Moleküle bzw. Ionen in leichtere Fragmentationen erfolgen. Absorbiert das Molekül (nicht-)resonant ein oder mehrere Photonen und führt dies zu der

Besetzung eines dissoziativen Zustandes, so wird das Molekül zerfallen. Weitere Photonen können dann diese Fragmente ionisieren, was auch als *Absorption-Dissoziation-Ionisation (ADI)* oder *ladder-switching* bezeichnet wird<sup>92,93</sup>. Kommt es zunächst zu einer Absorption von Photonen und dann zu einer Ionisation des Moleküls, gefolgt von der Fragmentierung spricht man auch von *Absorption-Ionisation-Dissoziation (AID)* oder *ladder-climbing*. In Abbildung 15 sind beide Fragmentierungsmechanismen für ein Molekül ABC illustriert.



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Fragmentierungsmechanismen. Links ist der Prozess der Absorption-Dissoziation-Ionisation (ADI) gezeigt und rechts der Prozess der Absorption-Ionisation-Dissoziation (AID), was auch als ladder-switching bzw. ladder-climbing bezeichnet wird<sup>92</sup>.

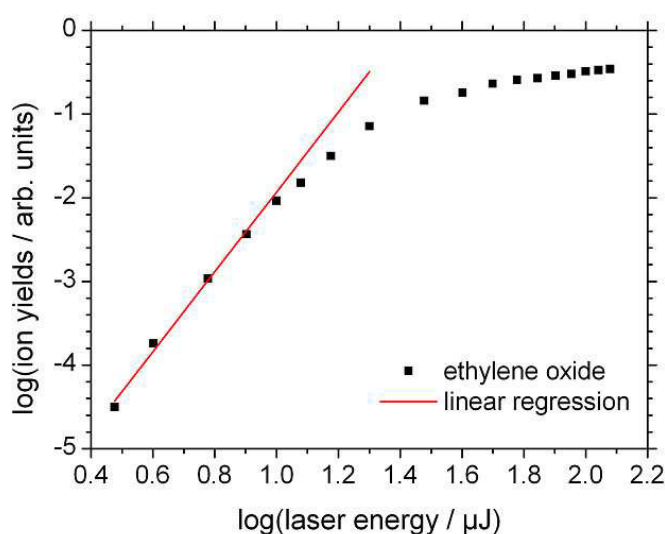
Generell werden beide Mechanismen vorliegen und miteinander konkurrieren. Aufgrund der hohen Photonendichten und kurzen Pulsdauer von fs-Laserpulsen findet AID für solche Pulse bevorzugt statt<sup>93</sup>. Da ADI zu kleineren Ionenausbeuten des Mutterions ABC<sup>+</sup> führt, und im Extremfall die Identifikation einer Substanz über die Masse der Mutterions unmöglich macht, wird die Ionisation mit fs-Laserpulsen zu höheren Ionenausbeuten des Mutterions führen als die Ionisation mit z.B. ns-Laserpulsen<sup>92</sup>.

Die Ionenausbeute  $Y$  kann als Funktion der Laserintensität  $I$  folgendermaßen beschrieben werden<sup>92</sup>:



$$Y = \sigma_n \cdot I^n \quad (51)$$

Dabei ist  $\sigma_n$  der Ionisationsquerschnitt  $n$ -ter-Ordnung. Die Ordnung  $n$  der Ionisation in einem bestimmten Intensitätsbereich kann über eine doppelt logarithmische Auftragung bestimmt werden. Weiterhin kann  $n$  als Anzahl der im Ionisationsprozess beteiligten Photonen interpretiert werden, und wird daher auch Multiphotonenexponent genannt <sup>92</sup>. Zur Illustration sind in Abbildung 16 die Ionenausbeuten des Mutterions von Ethylenoxid als Funktion der Laserenergie aufgetragen, welche proportional zur Laserintensität ist.



**Abbildung 16:** Doppelt logarithmische Auftragung der Ionenausbeuten des Mutterions von Ethylenoxid in Abhängigkeit der Laserpulsenergie. Die lineare Regression wurde an vier Wertepaare mit der kleinsten Laserpulsenergie angepasst. Die Steigung der Geraden beträgt 4.8 und kann damit als 5 Photonenprozess interpretiert werden.

Für kleine Laserenergien ist ein linearer Anstieg der Ionenausbeuten zu beobachten, welcher gut mit einem Multiphotonenprozess erklärt werden kann. Jedoch für hohe Laserenergien steigt die Ionenausbeute nicht mehr mit der Laserenergie an, was auf eine Änderung im Ionisationsverhalten hinweist. Generell kommt es dabei zunächst zu einer Sättigung, bei der nahezu alle Moleküle ionisiert werden, bevor eine Änderung im Ionisationsmechanismus stattfindet <sup>93</sup>. Für die Erzeugung von Fragmentionen werden in



dieser Arbeit generell höhere Steigungen beobachtet, als für das Mutterion, was aufgrund des zu erwartenden AID-Mechanismus nicht verwunderlich ist.

Weiterhin kann es vorkommen, dass mehr Photonen absorbiert werden, als zum Überschreiten der Ionisationsenergie nötig wären. Da das zunächst gebundene Elektron von dem oszillierenden elektrischen Feld des Laserpulses durch die *ponderomotorische Kraft* zu kleineren Feldstärken hin beschleunigt wird, kann es zu einer Erhöhung des Ionisationspotentials  $IP$  kommen, welche mit dem ponderomotorischen Potential  $U_p$  korreliert <sup>92,94,95</sup>:

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4 m_e \omega_0^2} \quad (52)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $E_0$  die Amplitude des elektrischen Feldes,  $m_e$  die Masse eines Elektrons sowie  $\omega_0$  die Laserfrequenz.  $U_p$  ist typischerweise im Bereich einiger Elektronenvolt (eV) <sup>94</sup>. Für stark gebundene Elektronen lässt sich eine Energieverschiebung beobachten, welche mit  $U_p$  und der entsprechenden Frequenz des Ionisationspotentials  $\omega_{IP} = IP \cdot 2\pi/h$  berechnet werden kann <sup>92</sup>:

$$\Delta E = \left( \frac{\omega_0}{\omega_{IP}} \right)^2 \cdot U_p \quad (53)$$

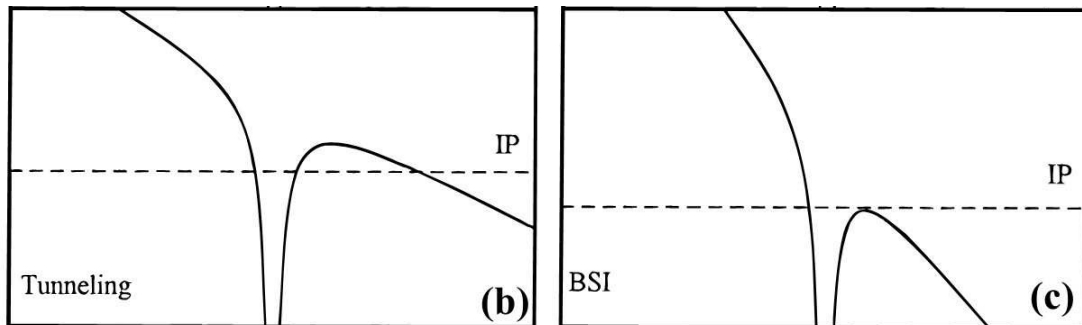
Elektronen in energetisch hoch liegenden Rydberg-Zuständen erfahren generell eine Energieverschiebung in der Größenordnung von  $U_p$ , weswegen das Ionisationspotential ansteigt <sup>92</sup> und darin zitierte Literatur. Die elektrischen Felder der verwendeten fs-Laserpulse können außerdem zu einer deutlichen energetischen Verbreiterung einzelner angeregter Zustände eines Moleküls führen können <sup>92,96,97</sup>. Dieser Stark-Effekt kann zu einer Verschiebung der Zustände führen, sodass zunächst nicht-resonante Übergänge resonant werden <sup>98</sup>.

## 2.4.2 Tunnelionisation und barrier suppression ionization

Die elektrischen Feldstärken ultrakurzer Laserpulse liegen im Bereich einiger V/Å, was in der Größenordnung der elektrischen Felder liegt, mit dem Elektronen in Molekülen gebunden sind <sup>92</sup>. Daher kann es zu einer Störung des Potentialtopfes kommen, welche



dem Elektron die Möglichkeit eröffnet aus dem bindenden Potential herauszutunneln, weshalb man auch von *Tunnelionisation* oder *Feldionisation* spricht. Im Extremfall wird das Potential so gestört, dass die entsprechende Barriere unterdrückt wird, was auch als *barrier suppression ionization (BSI)* bezeichnet wird. Zum besseren Verständnis sind die gestörten Potentiale für beide Ionisationsmechanismen in Abbildung 17 dargestellt.



**Abbildung 17:** Illustration der Coulomb-Potentiale für die Ionisationsmechanismen der Tunnelionisation (b) und der barrier suppression ionization (BSI) (c) <sup>92</sup>.

Zur Abschätzung ob ein Molekül durch einen Multiphotonen-Prozess oder durch einen Tunnel-Prozess ionisiert, wird sehr häufig das Model von Keldysh verwendet. Dazu berechnet man die Zeit, mit der ein Elektron die Coulomb-Barriere durchtunnelt. Unter der Annahme eines konstanten Potentials (nullte Ordnung) kann die Länge der Barriere  $l$  berechnet werden, indem die Höhe des Ionisationspotentials  $IP$  sowie die Amplitude des Laserfeldes  $E_0$  berücksichtigt wird <sup>92</sup>:

$$l = \frac{IP}{e \cdot E_0} \quad (54)$$

Die mittlere kinetische Energie des Elektrons muss nach dem Virial-Theorem so groß wie das Ionisationspotential sein:  $\langle E_{kin} \rangle = IP = 1/2 m_e \langle v \rangle^2$ . Die Tunnelzeit  $t_t$  ergibt sich aus der Länge  $l$  und der mittleren Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$ :

$$t_t = \frac{l}{\langle v \rangle} = \frac{\sqrt{IP m_e}}{e E_0 \sqrt{2}} = \omega_t^{-1} \quad (55)$$

Dies ist invers zur Tunnelfrequenz  $\omega_t$ . Schließlich ergibt sich der so genannte *Keldysh-Parameter* als Verhältnis von Laserfrequenz  $\nu_0$  zur Tunnelfrequenz <sup>99</sup> zitiert nach <sup>92</sup>:



$$\gamma = \frac{v_0}{\omega_t} = \sqrt{\frac{2 IP m_e v_0^2}{e^2 E_0^2}} \quad (56)$$

Für Werte von  $\gamma \gg 1$  sagt das Model von Keldysh eine Multiphotonenionisation und für Werte von  $\gamma \ll 1$  eine Tunnelionisation voraus. Aufgrund seiner Einfachheit, wird der Keldysh-Parameter häufig auch für die Identifikation des Ionisationsmechanismus von Molekülen verwendet <sup>z.B. 46,95,100,101</sup>. Allerdings ist die Annahme eines Potentials nullter Ordnung <sup>102</sup> eine deutliche Vereinfachung des tatsächlich vorliegenden Coulomb-Potentials, welches in der Theorie von Ammosov, Delone und Krainov (ADK-Theorie) korrekt berücksichtigt wird <sup>103 zitiert nach 104</sup>. Trotzdem gehen alle bisher genannten Theorien von einem *adiabatischen Prozess* aus, das heißt sowohl die Oszillationen des Laserfeldes als auch die Elektron-Dynamiken innerhalb des Potentialtopfes werden vernachlässigt <sup>104,105</sup>. Weiterhin wird bei einem solchen adiabatischen Prozess die Born-Oppenheimer Näherung <sup>106</sup> erfüllt und das Elektron bleibt auf seiner Potentialkurve.

Die quasi-statische Betrachtung des Laserfeldes scheint zumindest für Atome korrekt, ist aber bei ausgedehnten Molekülen zu überdenken <sup>105</sup>. Vor allem aber ist die Vernachlässigung der Elektron-Dynamiken bei Molekülen und auch bei Atomen Gegenstand gegenwärtiger Diskussion <sup>z. B. 104,105,107–109</sup>. Dabei werden unter anderem die erhöhte Polarisierbarkeit von Molekülen <sup>108</sup> als auch vorhandene Multielektronen-Anregungen <sup>105</sup> sowie Energiekonversion in weitere Freiheitsgrade <sup>109</sup> diskutiert. Bei solchen *nicht-adiabatischen* Prozessen kommt es zu Übergängen zwischen unterschiedlichen Potentialkurven, wobei in der Nähe der Kreuzung dieser die Born-Oppenheimer Näherung ungültig wird <sup>109</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Chiralitätsanalysen generell unter Bedingungen durchgeführt, bei denen  $\gamma \gg 1$  ist <sup>110</sup>. Aufgrund der oben angeführten Problematik können andere Ionisationsmechanismen nicht ausgeschlossen werden und auf eine detaillierte Diskussion dieser anhand des Keldysh-Parameters wird verzichtet. Vielmehr werden sowohl die Steigungen der doppelt logarithmischen Auftragungen der Ionenausbeuten als Funktion der Laserpulsenergie wie auch das beobachtete Fragmentierungsmuster herangezogen, um eine Abschätzung des Ionisationsmechanismus zu ermöglichen.



## 2.5 Massenspektrometrie

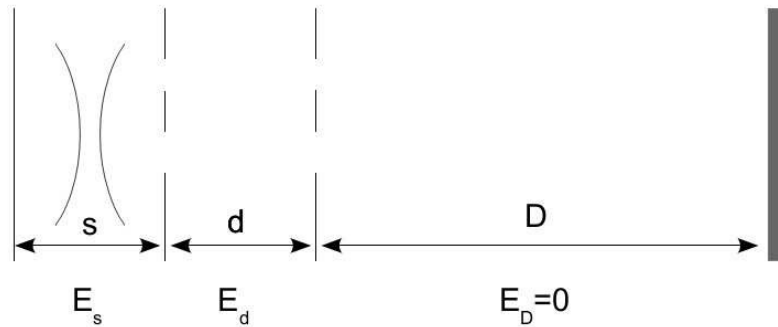
Mit Hilfe der *Massenspektrometrie (MS)* können Substanzen identifiziert und quantifiziert werden. Das erhaltene Massenspektrum gibt die Intensität eines Ions als Funktion des *Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ( $m/z$ )* wieder. Alle massenspektrometrischen Methoden basieren auf der Erzeugung von Ionen in einer *Ionenquelle*, der anschließenden Separation der Ionen anhand ihres  $m/z$  in einem *Massenanalysator* sowie der quantitativen Erfassung mit einem *Detektor* <sup>111</sup>. Aufgrund der Vielfalt von massenspektrometrischen Methoden soll an dieser Stelle nur auf die Verwendung eines Lasers zur Erzeugung von Ionen eingegangen werden. Für diese *Laserionisations-Massenspektrometrie (LIMS)* werden meist gepulste ns- oder fs-Laser verwendet, deren Intensität eine Ionisation mit einer hohen Effizienz ermöglicht <sup>112</sup>. Dabei wird für kürzere Laserpulse generell eine geringere Fragmentierung des Analyten beobachtet, wodurch die Identifikation erleichtert werden kann <sup>93</sup>. Als Massenanalysator wird dabei meist ein Flugzeitmassenspektrometer (*time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS)*) verwendet, welches im Folgenden genauer erläutert werden soll.

### 2.5.1 Das Flugzeitmassenspektrometer

Ein TOF-MS trennt Ionen unterschiedlicher Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse anhand ihrer Flugzeit von ihrem Entstehungsort bis zum Detektor. Dazu werden die Ionen mittels elektrostatischer Linsen durch das gleiche Potential beschleunigt. Aufgrund der unterschiedlichen  $m/z$  resultieren verschiedene Geschwindigkeiten der Ionen und damit unterschiedliche Flugzeiten. In Abbildung 18 ist schematisch der Aufbau eines TOF-MS gezeigt, wie es von Wiley und McLaren entwickelt wurde <sup>113</sup>. In der Ionisationszone werden die Ionen z.B. durch einen fokussierten Laserstrahl generiert und durch ein elektrisches Feld  $E_s$  aus der Ionisationszone entfernt. Anschließend werden die Ionen in einer Beschleunigungszone mit einem Feld  $E_D$  zusätzlich beschleunigt, bevor sie in der feldfreien Driftstrecke der Länge  $D$  weiter aufgetrennt werden. Zuletzt werden die Ionen



am Detektor quantifiziert.



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung eines linearen Flugzeitmassenspektrometers. Adaptiert nach <sup>113,192</sup>.

Um die Eigenschaften eines TOF-MS zu verstehen, ist es hilfreich die Gesamtenergie  $U$  der Ionen zu betrachten <sup>113</sup>:

$$U = U_0 + q \cdot s \cdot E_s + q \cdot d \cdot E_D \quad (57)$$

Dabei ist  $U_0$  die Anfangsenergie der Ionen und  $q$  die Ladung. Die Flugzeiten in den einzelnen Abschnitten ergeben sich zu:

$$T_s = 1.02 \frac{\sqrt{2m}}{q E_s} \left( \sqrt{U_0 + q s E_s} \pm \sqrt{U_0} \right) \quad (58)$$

$$T_d = 1.02 \frac{\sqrt{2m}}{q E_d} \left( \sqrt{U} - \sqrt{U_0 + q d E_d} \right) \quad (59)$$

$$T_D = 1.02 \sqrt{2m} \frac{D}{2\sqrt{U}} \quad (60)$$

Weiterhin wird die Gesamtflugzeit als Summe der obigen Teilflugzeiten  $T = T_s + T_d + T_D$  erhalten. Unter Vernachlässigung der Anfangsenergie, bei konstanten elektrischen Feldern und gegebenen Abständen ist  $T \propto \sqrt{m/z}$ .

Die Auflösung eines TOF-MS wird im Wesentlichen von der räumlichen und energetischen Verteilung der Ionen während der Ionisation bestimmt <sup>111</sup>. Die räumliche Verteilung der Ionen entsteht durch die endliche Ausdehnung des Laserfokus, während die energetische Verteilung durch die anfängliche thermische Energie sowie die Coulomb-Abstoßung der geladenen Ionen innerhalb des Fokus bestimmt wird. Beide können durch s. g. *Raum-Fokussierung* und *Energie-Fokussierung* eingedämmt werden, was die Auflösung eines TOF-MS erhöht.



Für die Raum-Fokussierung gilt, dass die Änderung der Flugzeit mit dem Fokusort entlang der Flugachse verschwindend gering sein muss:

$$\frac{\delta T}{\delta x} = 0 \quad (61)$$

Vernachlässigt man weiterhin die Anfangsenergie der Ionen so lässt sich folgender Ausdruck erhalten <sup>113</sup>:

$$D = 2 s_0 k_0^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{1}{k_0 + \sqrt{k_0}} \frac{d}{s_0} \right) \quad (62)$$

mit  $k_0 = (s_0 E_s + d E_d / s_0 E_s)$  und  $s_0$  als Ionisationsort. Aus obiger Gleichung wird deutlich, dass für gegebene Werte von  $s_0$ ,  $D$  und  $d$  ein definiertes Verhältnis von  $E_s / E_d$  existiert bei dem die Raum-Fokussierung für alle  $m/z$  gilt.

Zur Energie-Fokussierung ist es notwendig die anfänglichen Geschwindigkeiten der Ionen entlang und entgegen der Flugachse zu kompensieren. Dafür werden vor allem *Reflektron Massenspektrometer* verwendet, welche eine Reflexion der Ionen verwenden <sup>z. B. 114–117</sup>. Zum Verständnis der Funktionsweise eines Relektrons sollen nun Ionen betrachtet werden, welche zwar im gleichen Ort, aber mit unterschiedlichen kinetischen Energien gebildet werden. Diese Ionen werden, aufgrund der unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten, unterschiedlich weit in das Reflektron eindringen und durch die Unterschiede in den zurückgelegten Wegstrecken kommen die Ionen trotz unterschiedlicher Anfangsgeschwindigkeit zur gleichen Zeit am Detektor an. Damit lassen sich Flugzeitmassenspektrometer bauen, deren Auflösungsvermögen größer als 10000 ist <sup>114</sup>.



## 2.6 Optische Aktivität und Circular dichroismus

Chirale Stoffe zeigen unterschiedliche Wechselwirkungen mit links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung (LCP bzw. RCP) und werden daher als *optisch aktiv* bezeichnet. Dazu zählt zum einen die circulare Doppelbrechung  $(n_{LCP} - n_{RCP})$ <sup>19,118</sup> die der *optischen Rotationsdispersion (ORD)* zugrunde liegt. Dabei ist der optisch aktive Stoff in der Lage die Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht zu drehen. Weiterhin kann es zu einer unterschiedlichen Absorption des Lichts für LCP und RCP kommen, was als *Circular dichroismus (CD)* bezeichnet wird. Da die optische Aktivität im Prinzip einem elastischen Stoß des Elektrons mit der Elektronenhülle entspricht, während für den Circular dichroismus ein elektronischer Übergang erforderlich ist, kann der CD-Effekt nur auftreten wenn optische Aktivität vorliegt<sup>19</sup>. Allerdings ist optische Aktivität möglich, ohne dass ein CD-Effekt auftritt.

Betrachten wir zunächst nur den elektronischen Circular dichroismus in linearer Absorption. Mathematisch kann der CD als Differenz der Extinktionskoeffizienten für links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht,  $\epsilon_{LCP}$  bzw.  $\epsilon_{RCP}$ , ausgedrückt werden<sup>19</sup>:

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{LCP} - \epsilon_{RCP} \quad (63)$$

Der CD sagt allerdings nichts über die Stärke oder die Form der Absorptionsbande aus, weswegen der s. g. Anisotropiefaktor  $g$  bei der Diskussion CD-Bande hilfreich ist<sup>119</sup>:

$$g = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} \quad (64)$$

Dabei ist  $\epsilon$  der Absorptionskoeffizient für linear polarisiertes Licht. Unter der Annahme, dass  $\epsilon = 1/2(\epsilon_{LCP} + \epsilon_{RCP})$  ist, kann  $g$  auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$g = 2 \frac{\epsilon_{LCP} - \epsilon_{RCP}}{\epsilon_{LCP} + \epsilon_{RCP}} = 2 \frac{E_{LCP} - E_{RCP}}{E_{LCP} + E_{RCP}} \quad (65)$$

Wobei  $E_{LCP}$  und  $E_{RCP}$  die Extinktionen nach Lambert-Beer sind. Im Gegensatz zum CD ist der Anisotropiefaktor also eine dimensionslose Größe. Sowohl der CD als auch der Anisotropiefaktor werden für die Analyse von chiralen Molekülen und der Bestimmung der absoluten Konfiguration von Molekülen verwendet.



### 2.6.1 Chiralitätsanalyse

Die Analyse der Chiralität von Molekülen finden in der Regel über zwei verschiedene Ansätze statt. Entweder wird die unterschiedliche Wechselwirkungen von zirkular polarisierter Strahlung mit den Molekülen ausgenutzt, oder es werden durch chemische Reaktion oder über die Bildung von Komplexbindungen Diastereomere gebildet, welche anschließend analysiert werden.

Über diese Adduktbildung und anschließende Analyse arbeiten z. B. die bekannten Mosher-Ester<sup>33,34</sup>, wobei ein anschließendes <sup>19</sup>F-NMR Aufschluss über das gebildete Diastereomer gibt und daher Rückschlüsse auf die vorliegende Konfiguration des zu analysierenden Alkohols oder des Amins zulässt. Auch in der Massenspektrometrie wurde schon über die Unterscheidung von chiralen Molekülen anhand von Adduktbildung berichtet<sup>32</sup>.

Einen direkteren Zugang zu der Chiralität von Molekülen bieten Methoden, welche mit zirkular polarisiertem Licht arbeiten. So messen kommerzielle CD-Spektrometer in der Regel im UV/VIS-Bereich elektromagnetischer Strahlung den elektronischen CD-Effekt<sup>120</sup>. CD-Effekte sind unter anderem auch in der Fluoreszenz<sup>121</sup>, Schwingung<sup>36,37,122</sup>, Photoelektronen-Winkelverteilungen<sup>38,123</sup>, Raman-Streuung<sup>124–126</sup> oder mittels Röntgenstrahlung<sup>35</sup> gemessen worden. Die Vielzahl und Aktualität der entwickelten Methoden zeigt, dass das Interesse an der Chiralitätsanalyse ungebrochen ist. Da es sich um ein weites Forschungsfeld handelt, sollen im Folgenden nur Methoden ausführlicher beschrieben werden, welche auf der Ionisation durch Photonen basieren und daher für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse sind.

#### Chiralitätsanalyse mittels Photoelektronen-Winkelverteilungen

Bei der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie werden Elektronen mit sehr kurzwelliger Strahlung aus dem Analyten entfernt und im Bezug auf ihren Austrittswinkel detektiert. Dabei gilt, dass die Summe der kinetischen Energie des Photoelektrons  $E_{Kin, e^-}$

und der Bindungsenergie  $E_{Bin, e^-}$  der Energie des eingestrahnten Photons  $E_{Photon}$  entspricht:

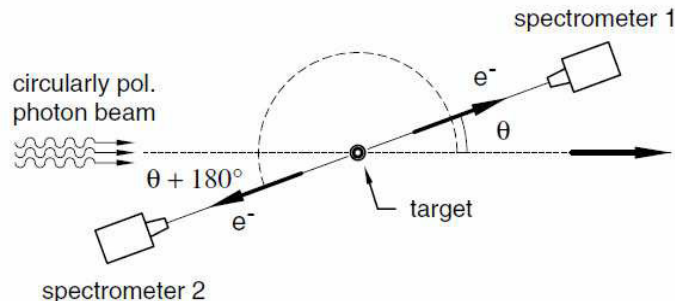
$$E_{Photon} = E_{Kin, e^-} + E_{Bin, e^-} \quad (66)$$

Durch Messung der kinetischen Energie kann also bei bekannter Photonenenergie die Bindungsenergie, mit welcher das Elektron gebunden wurde, bestimmt werden.

Bei der Chiralitätsanalyse anhand der Photoelektronen Winkelverteilung werden chirale Moleküle durch zirkular polarisierte Strahlung ionisiert und die entfernten Elektronen detektiert. Dabei lässt sich eine Asymmetrie in der Winkelverteilung  $A_{CDAD}$  messen, wobei sich die Intensität der Photoelektronen unter den Winkeln  $\theta$  und  $\theta + 180^\circ$  unterscheidet. Die gemessene Asymmetrie ergibt sich daher zu <sup>38</sup> :

$$A_{CDAD}(\theta) = \frac{I(\theta) - I(\theta - 180^\circ)}{I(\theta) + I(\theta - 180^\circ)} \quad (67)$$

In Abbildung 19 ist der dafür verwendete Aufbau schematisch dargestellt.



**Abbildung 19:** Schematischer Aufbau der Messung der vorwärts- rückwärts-Asymmetrie in der Photoelektronen-Winkelverteilung <sup>38</sup>.

Diese vorwärts- rückwärts-Asymmetrie in der Photoelektronen-Winkelverteilung wurde von Ritchie vorhergesagt <sup>127,128</sup> und erstmals von Böwering *et al.* experimentell nachgewiesen <sup>38</sup>. Neuere Entwicklungen zeigen, dass eine Asymmetrie der Winkelverteilung auch in einem MPI-Prozess mittels fs-Laserpulsen möglich ist <sup>46</sup>. Aufgrund der durch das Experiment vorgegebenen Geometrie und der elektrischen Dipolübergänge lassen sich  $A_{CDAD}$  Werte in der Größenordnung mehrerer Prozent messen <sup>z.B. 38,46,54,123</sup>.



## Chiralitätsanalyse mittels Laserionisation

In Kapitel 1 wurde die Chiralitätsanalyse mittels Laserionisation bereits vorgestellt, und der aktuelle Forschungsstand erläutert. Da es sich um eine relative neuartige Messmethode handelt, soll an dieser Stelle ausführlicher auf die Grundlagen dieser Chiralitätsanalyse eingegangen werden.

Erste Arbeiten, welche chirale Moleküle durch Ionisation analysierten, wurden von Li *et al.*<sup>41</sup> und Boesl *et al.*<sup>40</sup> publiziert. Für 3-Methylcyclopentanon wurde ein CD-Effekt anhand von Ionenausbeuten gemessen. Dafür wurde der Anisotropie-Faktor aus Gleichung (65) nicht über Extinktionen, sondern über die Ionenausbeuten für LCP ( $Y_{LCP}$ ) und RCP ( $Y_{RCP}$ ) definiert:

$$\text{CD in Ionenausbeuten} = 2 \cdot \frac{Y_{LCP} - Y_{RCP}}{Y_{LCP} + Y_{RCP}} \quad (68)$$

Li *et al.* haben für (*R*)-3-Methylcyclopentanon einen resonanten Zwei-Photonen CD-Effekt bei 397.5 nm von etwa 1.5% gemessen. Dabei wurde ein  $n \rightarrow 3s$  Übergang angeregt und die Intensität des Fragments mit  $m/z = 39$  ausgewertet.

Die Boesl-Gruppe studierte dabei zunächst resonante Ein-Photonenanregungen wie den  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang des 3-Methylcyclopentanon<sup>40,129</sup>. Dabei, und auch für andere Substanzen, konnte gezeigt werden, dass der resonante Ein-Photonen CD in Ionenausbeuten sowohl vom Vorzeichen als auch vom Betrag her dem elektronischen Ein-Photonen CD-Effekt in der linearen Absorption entspricht<sup>43</sup>. Weiterhin ist kein CD-Effekt messbar, wenn die resonante Anregung mit linear polarisierter Strahlung erfolgt<sup>44</sup>, was verdeutlicht, dass der gemessene CD in Ionenausbeuten für resonante Ein-Photonen Anregungen tatsächlich dem elektronischen CD-Effekt in der Ein-Photonen Absorption entspricht. Da die experimentellen Bedingungen durch systematische und zufällige Abweichungen, die zu messenden Differenzen in den Ionenausbeuten um ein Vielfaches übersteigen können, ist es notwendig eine achirale Referenzsubstanz zu verwenden<sup>43,56,101</sup>. Da der gemessene CD-Wert der Referenz ausschließlich von experimentellen Imperfektionen resultiert, können sowohl systematische wie zufällige Fehler korrigiert werden (vgl. Kapitel 3.5).



## 2.6.2 Theoretische Beschreibung des Circular dichroismus

Zum Verstehen und Einordnen der Ergebnisse der vorliegenden Dissertation, ist es außerdem hilfreich, einige Konzepte der theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet des Circular dichroismus vorzustellen.

Betrachten wir dazu zunächst lineare optische Prozesse. Für die Beschreibung des elektronischen CD wird die Rotationsstärke  $R_{ij}$  herangezogen <sup>19</sup>:

$$R_{ij} = \mu \cdot m \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) \quad (69)$$

dabei sind  $\mu$  und  $m$  die Größe des elektrischen  $\vec{\mu}$  und magnetischen  $\vec{m}$  Übergangsdipolmoment und  $\cos(\vec{\mu}, \vec{m})$  der Kosinus des Winkels dieser Vektoren. Die Rotationsstärke ist dabei in Vorzeichen und Größe ein Maß für den elektronischen CD. Entscheidend für das Auftreten von Circular dichroismus ist also das Vorhandensein eines elektrischen und magnetischen Übergangsdipolmoments. Dabei kann  $\vec{\mu}$  mit einer Verschiebung von Elektronendichte korreliert werden und  $\vec{m}$  mit einer tatsächlichen Rotation elektrischer Ladung <sup>19</sup>. Generell ist das elektrische Übergangsdipolmoment größer als das magnetische, was selbst für einen elektrisch verbotenen aber magnetisch erlaubten Übergang gelten kann <sup>130</sup>. Weiterhin zeigt Gleichung (69), dass der Winkel bzw. der Kosinus zwischen den Übergangsdipolmomenten entscheidend für  $R_{ij}$  ist. Sind  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  parallel oder antiparallel ausgerichtet, wird  $R_{ij}$  maximal, während für eine orthogonale Ausrichtung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{m}$  die Rotationsstärke verschwindet.

In einer quantenmechanischen Beschreibung ist die Rotationsstärke der Imaginärteil des Skalarprodukts der elektrischen und magnetischen Momente beim Übergang der Wellenfunktion  $\Phi_i$  in die Wellenfunktion  $\Phi_f$  <sup>19,130,131</sup>:

$$R_{ij} = \Im(\langle \Phi_i | \hat{\vec{\mu}} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{\vec{m}} | \Phi_i \rangle) \quad (70)$$

$\hat{\vec{\mu}} = \sum_i q_i \hat{\vec{r}}_i$  ist der elektronische Übergangsoperator und  $\hat{\vec{m}} = \sum_i (q_i / 2m_e) (\hat{\vec{r}}_i \times \hat{\vec{p}}_i)$  ist der magnetische Übergangsoperator.  $\hat{\vec{r}}_i$  und  $\hat{\vec{p}}_i$  sind die Positions- und Impulsoperatoren des Elektrons mit Masse  $m_e$  und Ladung  $q_i$ . Bei bekannten Wellenfunktionen kann der elektronische CD also über Gleichung (70) berechnet werden. Es werden dabei nur die



Elektronen und deren Bewegung betrachtet, und die Kerne und deren Bewegung vernachlässigt. Bei der Berechnung von VCD-Spektren müssen die Kerne natürlich berücksichtigt werden <sup>19</sup>.

Bedeutsam für die vorliegende Doktorarbeit ist außerdem Beschreibungen des CD-Effektes in Mehrphotonenabsorption. Mehrere Arbeiten untersuchten dabei den Circular dichroismus in Zwei-Photonen Absorption <sup>z. B. 63,132–134</sup>. Auch hier kann der CD über eine Rotationsstärke beschrieben werden. Dabei reicht es nicht mehr aus, nur die elektrischen und magnetischen Übergangsdipolmomente zu berücksichtigen. Auch das elektronische Quadropolübergangsmoment muss mit in die Beschreibung der Rotationsstärke einbezogen werden <sup>132,133</sup>. Zum besseren Verständnis der Unterschiede von chiroptischen Effekten in Ein- und Mehrphotonenprozessen sollen im Folgenden die Unterschiede der Einsteinkoeffizienten für LCP ( $B^{LCP}$ ) und RCP ( $B^{RCP}$ ) besprochen werden. Für einen Ein-Photonenübergang gilt <sup>135</sup>:

$$B^{LCP} - B^{RCP} = \frac{8\pi}{3\hbar^2} R_{i,j} \quad (71)$$

Unter der Annahme eines Übergangs zwischen zwei nicht-entarteten gebundenen Zuständen, ohne die Störung dieser Zustände durch das Lichtfeld, kann dieser Unterschied für einen Zwei-Photonenübergang folgendermaßen ausgedrückt werden <sup>135</sup>:

$$B^{(2,LCP)} - B^{(2,RCP)} = \frac{8\pi^2}{15\hbar^2 c (\hbar\omega)^2} [3(\vec{\mu} \times \Im \vec{m}) \vec{d}^2 + \vec{\mu} \times \vec{d} (\Im \vec{m} \cdot \vec{d})] \quad (72)$$

Dabei stellt  $\vec{d} = \vec{\mu}^1 - \vec{\mu}^2$  die Differenz der permanenten elektrischen Dipolmomente  $\vec{\mu}^1$  des ersten und des zweiten Zustandes  $\vec{\mu}^2$  dar.  $B^{(2,LCP)}$  bzw.  $B^{(2,RCP)}$  sind die entsprechenden Einsteinkoeffizienten für einen Zwei-Photonenübergang und  $\omega$  die Kreisfrequenz des Lichtfeldes. Für, den an dieser Stelle betrachteten Fall, müssen also permanente Dipolmomente für einen Unterschied zwischen den Koeffizienten  $B^{(2,LCP)}$  und  $B^{(2,RCP)}$  vorhanden sein. Für eine Drei-Photonenabsorption ist das nicht der Fall, und ohne solche permanente Dipolmomente ergibt sich <sup>135</sup>:

$$B^{(3,LCP)} - B^{(3,RCP)} = \frac{4\pi^3}{35\hbar^2 c^2 (\hbar\omega)^4} (\vec{\mu} \times \Im \vec{m}) |\vec{\mu}|^4 \quad (73)$$

In Hinblick auf die Gleichungen (71) - (73) wird deutlich, dass auch für ein relativ einfaches Model mit zwei Zuständen, die Betrachtung nicht-linearer chiroptischer Methoden nicht





trivial ist. Auch die Abschätzung von CD-Effekten in nicht-linearer optisch gestaltet sich folglich als schwierig. Trotzdem scheint es, dass mit zunehmender Anzahl Photonen das elektrische Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  an Bedeutung gewinnt. Da dieses generell deutlich intensiver ist als das magnetische Übergangsdipolmoment <sup>130</sup> ist zu erwarten, dass die beobachteten CD-Effekte für nicht-lineare optische Prozesse verstärkt werden, was für bestimmte Übergänge von 3-MCP sowohl theoretisch <sup>65</sup> als auch experimentell bestätigt werden konnte <sup>41,44</sup>.

Über solche optischen Prozesse kann auch mit linear polarisierter Strahlung die Chiralität von isotrop ausgerichteten Molekülen (z. B. in Lösung oder Gasphase) bestimmt werden. Da für solche Ensembles chiraler Moleküle die Inversionssymmetrie verschwindet, ist  $\chi^{(2)} \neq 0$  und eine SHG oder SFG realisierbar <sup>60</sup>. Allerdings lassen sich Enantiomere nicht ohne Weiteres unterscheiden. Es handelt sich dabei um einen Prozess, der lediglich aus der elektrischen Dipolnäherung resultiert, weshalb die beobachteten Intensitäten solcher SHG-Signale um Größenordnungen höher sein können als die lineare optische Rotation <sup>60</sup>. Auch die Anisotropie in der Photoelektronen-Winkelverteilung kann ausschließlich mit der elektrischen Dipolnäherung beschrieben werden. Aus dieser Beschreibung resultiert eine Intensität  $I(\theta)$  als Funktion des Emissionswinkels <sup>136</sup>:

$$I(\theta) = 1 + b_1 P_1(\cos\theta) + b_2 P_2(\cos\theta) \quad (74)$$

Dabei sind  $P_1$  und  $P_2$  die Legendre-Polynome erster und zweiter Ordnung. Die Werte des Parameters  $b_1$  hängen von den experimentellen Bedingungen ab. Sowohl für linear polarisierte Strahlung als auch für achirale Moleküle gilt  $b_1 = 0$  und nur der erste und dritte Term aus obiger Gleichung tragen zur Intensität bei. Für zirkular polarisierte Strahlung und chirale Moleküle ist  $b_1 \neq 0$ . Dabei führt ein Wechsel des Enantiomers oder der Drehrichtung der zirkular polarisierten Strahlung zu einem Vorzeichenwechsel des Parameters:  $b_{1,LCP} = -b_{1,RCP}$ . Betrachtet man nun die Differenz der Intensität für LCP und RCP unter dem Winkel  $\theta$  so ergibt sich:

$$I_{LCP}(\theta) - I_{RCP}(\theta) = (b_{1,LCP} - b_{1,RCP}) P_1(\cos\theta) = 2 b_{1,LCP} \cos\theta \quad (75)$$

Die Asymmetrie in der Photoelektronen-Winkelverteilung wird also von  $b_{1,LCP}$  und  $\cos\theta$  bestimmt. Außerdem zeigt Gleichung (75), dass die Asymmetrie sowohl für  $\cos\theta \rightarrow 0$  als auch für die Integration über alle Winkel  $\theta$  verschwindet <sup>136</sup>. Die Messung des



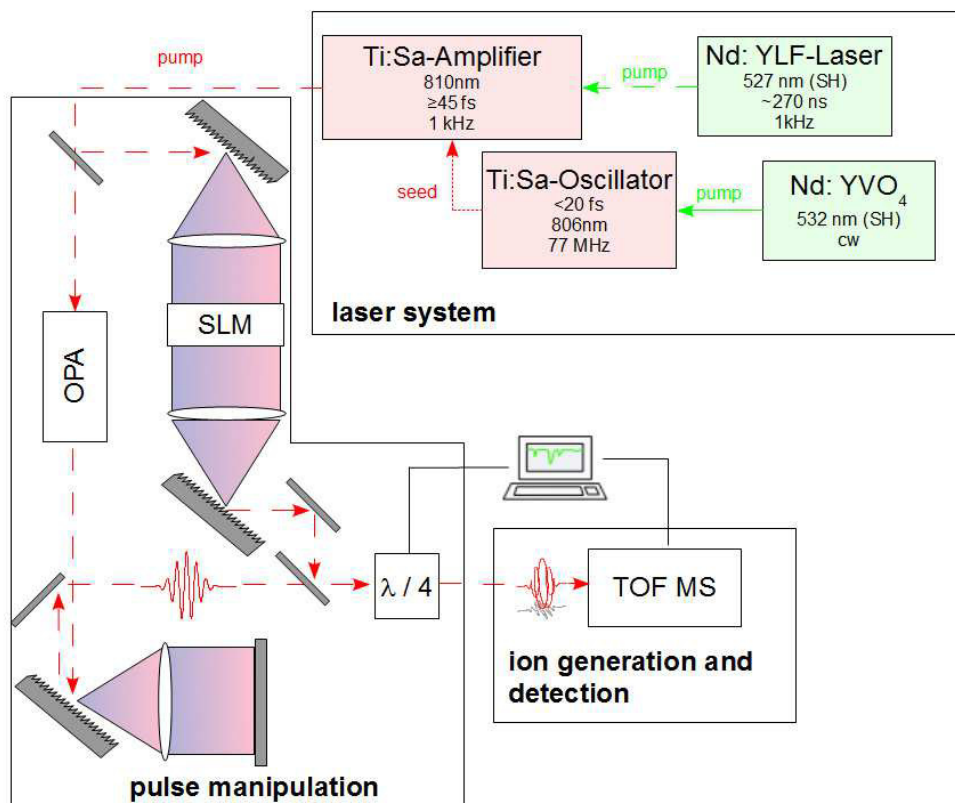
Circular dichroismus in der Photoelektronen-Spektroskopie ist also von der Möglichkeit der Auflösung der Elektronen-Winkelverteilung abhängig.

Es ist weiterhin wichtig festzustellen, dass die Beschreibung der Photoelektronen-Winkelverteilung, wie sie hier vorgestellt wurde, für eine Ein-Photonenionisation gilt. Bei Mehrphotonenprozessen treten weitere Legendre-Polynome auf, deren Ordnung mit der Anzahl der beteiligten Photonen zunimmt <sup>46</sup>.

## Kapitel 3

### Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sollen die Durchführung der Experimente im Detail erläutert werden. Zur Übersicht ist in Abbildung 20 der experimentelle Aufbau schematisch dargestellt.



**Abbildung 20:** Darstellung des experimentellen Aufbaus. Dieser gliedert sich in die Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen im Lasersystem, anschließender Manipulation der Pulse und Ionisation der Substanzen und Detektion der Ionen.



Aufteilen lässt sich der experimentelle Aufbau in Lasersystem, Pulsmanipulation und Ionenerzeugung sowie Detektion. Die Aufzeichnung der Messdaten sowie die Steuerung des Experimentes wird von einem Messrechner mittels Labview-Programmen durchgeführt. Im Folgenden werden sowohl die Eigenschaften der kommerziellen und nicht-kommerziellen Geräte als auch die in dieser Arbeit entwickelten Verfahren erläutert.

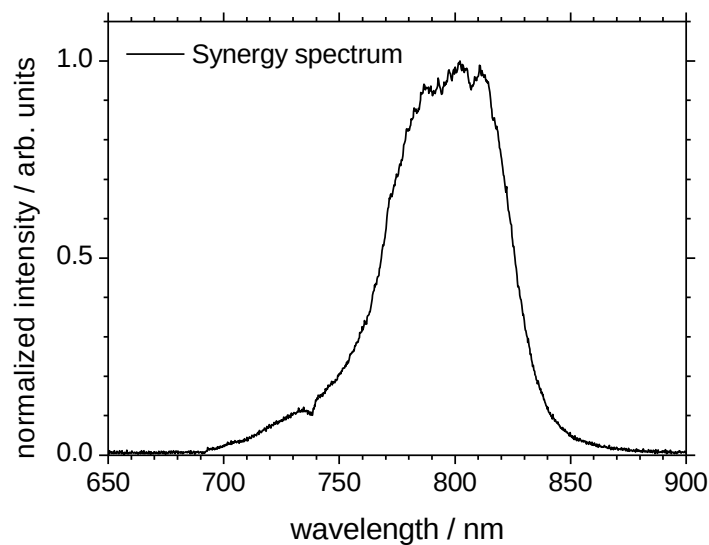
### 3.1 Das Lasersystem

Das verwendete fs-Lasersystem besteht im Wesentlichen aus zwei Lasern und einem Verstärker. Für die eigentliche Erzeugung der fs-Laserpulse wurde zunächst ein Femtosource Compact C20 der Firma FEMTOLASERS verwendet. Dieser wurde jedoch frühzeitig durch einen Oszillator (Synergy) der gleichen Firma ersetzt. Da die von diesen Lasern emittierten Pulse jedoch nicht genügend Energie zur Ionisation von Molekülen besitzen, werden die fs-Laserpulse in einem Multipass-Verstärker (ODIN) der Firma QUANTRONIX verstärkt. Die für diese Verstärkung benötigte Energie liefert ein Pump laser (FALCON-DHQ 527) der gleichen Firma. Zur Frequenzmanipulation der verstärkten Laserpulse durch nicht-lineare optische Prozesse stand ein optisch-parametrischer Verstärker TOPAS der Firma LIGHTCONVERSION zur Verfügung.

#### 3.1.1 Der Oszillator

Der verwendete Oszillator (Synergy) ist ein Feststofflaser mit Ti:Saphir als aktivem Medium. Gepumpt wird der Laser durch einen Verdi-V5 der Firma COHERENT, welcher etwa 4.3 W bei einer Wellenlänge von 532 nm kontinuierlich emittiert. Diese Wellenlänge wird durch SHG in einem Lithium Triborat ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ) Kristall aus der Fundamentalen eines Nd:YVO<sub>4</sub> Kristalls erzeugt. Der Oszillator ist weiterhin in der Lage Pulse mit konstantem CEP-Versatz zu emittieren, was über eine schnelle Modulation der Pumpleistung kontrolliert wird.

Der mit  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen dotierte Saphir Kristall eignet sich aufgrund seines sehr breiten Emissionsspektrums sehr gut zur Erzeugung von fs-Laserpuls. Die spektrale Breite resultiert dabei aus schwingungserlaubten d-d Übergängen der  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen<sup>137</sup>. Weiterhin verzerrt das im Saphir-Gitter eingebaute  $\text{Ti}^{3+}$  seine lokale Umgebung stark, was mit dem um 26% größeren Ionenradius des  $\text{Ti}^{3+}$ -Ions im Vergleich zum  $\text{Al}^{3+}$ -Ion erklärt werden kann. Dadurch kommt es zu einer großen Aufspaltung der zwei  $e_g$  Nivaus im oktaedrischen Ligandenfeld<sup>73</sup>. Letztlich resultiert für den modengekoppelten (mL) Betrieb des Lasers das Spektrum in Abbildung 21.



**Abbildung 21:** Spektrum des verwendeten Oszillators. Die erzeugten Laserpulse haben eine Pulsdauer von 14-20 fs und 57.1 nm spektrale Breite.

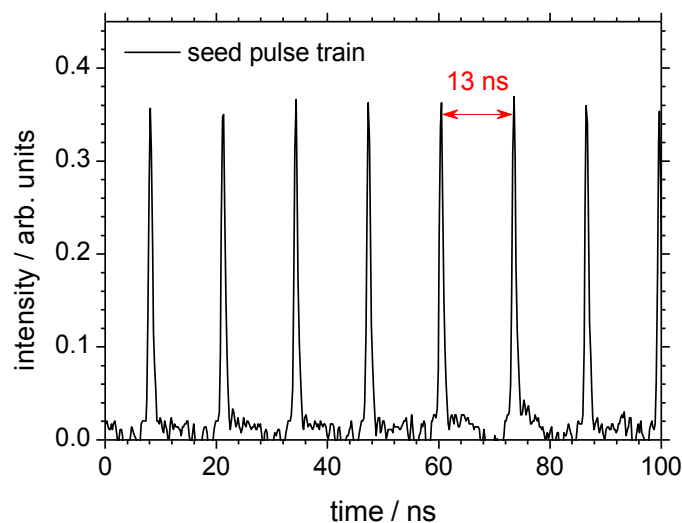
Das Koppeln der Moden und die Erzeugung eines intensitätsabhängigen Verlustes in der Kavität wird hier durch den Kerr-Effekt erzeugt (vgl. Kapitel 2.1.2). Dadurch können, laut Angaben von FEMTOLASERS, Pulsdauern von 14 fs erreicht werden. Durch Autokorrelation konnte eine maximale Pulsdauer von 20 fs bestimmt werden. In Tabelle 3.1 sind die Eigenschaften der emittierten Pulse des Oszillators zusammengefasst.

**Tabelle 3.1:** Spezifikationen der Oszillatorpulse

<b>Spektrale Breite</b>	57.1 nm
<b>Zentralwellenlänge</b>	796.7 nm
<b>Pulsdauer <math>\tau</math></b>	14 fs – 20 fs
<b>Mittlere Leistung <math>P_M</math> cw (mL)</b>	570 mW (500 mW)
<b>Zeit-Bandbreitenprodukt</b>	0.378 – 0.54
<b>Repetitionsrate <math>Rep</math></b>	77 MHz
<b>Energie pro Puls <math>E_p</math></b>	6.5 nJ
<b>Spitzenleistung pro Puls <math>P_p</math></b>	0.44 MW – 0.3 MW

Das Zeit-Bandbreitenprodukt liegt je nach Pulsdauer zwischen 0.382 und 0.546, was in etwa dem Wert für fourierlimitierte gaußförmige Pulse entspricht (0.441) <sup>73</sup>.

Die emittierten Pulse haben jeweils einen zeitlichen Abstand von 13 ns untereinander, wie in Abbildung 22 zu sehen.

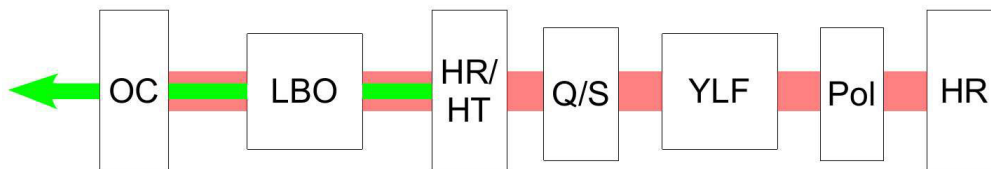


**Abbildung 22:** Emittierte Pulsfolge des Oszillators. Die einzelnen Pulse haben einen zeitlichen Abstand von 13 ns, was einer Frequenz von 77 MHz entspricht.

Die Repetitionsrate dieser *Pulsfolge* (engl. *pulse train*) ist 77 MHz und die Länge der Kavität beträgt, unter Annahme von Vakuumlichtgeschwindigkeit, etwa 3.9 m. Aufgenommen wurde die Pulsfolge mit einer Photodiode (ET-2030) der Firma ELECTRO-

### 3.1.2 Der Pumplaser

Ein FALCON-DHQ 527 dient als Pumplaser des Verstärkersystems und besitzt als aktives Medium einen mit Neodym dotierten Yttrium Lithium Fluorid-Kristall (Nd:LiYF<sub>4</sub>, Nd:YLF), welcher durch eine Gasentladungslampe gepumpt wird. Es handelt sich dabei um einen Laser, dessen SHG bereits in der Laserkavität generiert wird, was eine hohe Strahlungsintensität im Verdopplerkristall erlaubt. Schematisch dargestellt ist der Aufbau des Lasers in Abbildung 23. Betrachten wir zunächst nur den Strahlengang der Fundamentalen 1053 nm, welche der Nd:YLF-Kristall generiert. Diese Strahlung wird durch einen Polarisator (Pol) linear polarisiert und über einen Q-Switch (Q/S) gepulst. Die Pulsdauern korrelieren mit dem Pumpstrom der Gasentladungslampe (vgl. Abbildung 25) und liegen oberhalb von 200 ns.



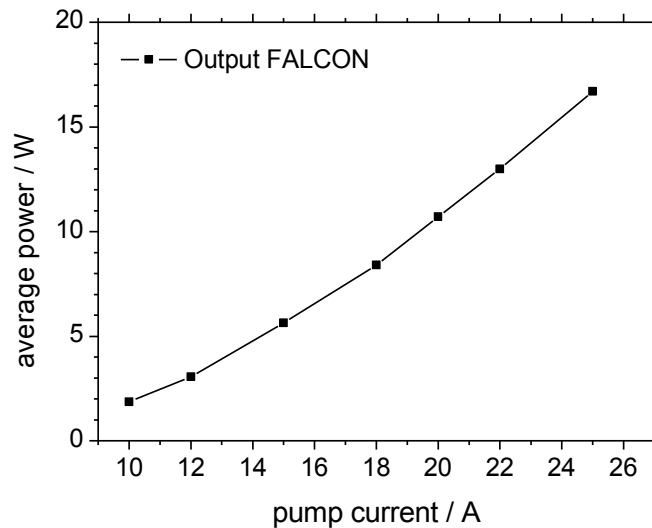
**Abbildung 23:** Aufbau des Pumplasers mit Frequenzverdopplung innerhalb der Laserkavität. Dadurch lassen sich hohe Strahlungsintensitäten im Verdopplerkristall (LBO) generieren, was eine hohe Verdopplungseffizienz erlaubt. Adaptiert nach <sup>138</sup>.

Die 1053 nm werden durch die Endspiegel (HR und OC) innerhalb der Laserkavität reflektiert und vom LBO Kristall frequenzverdoppelt. Die entstandenen 527 nm werden schließlich durch einen teildurchlässigen Spiegel (HR/HT) reflektiert und durch den Auskoppelspiegel (OC) transmittiert. Durch diesen Aufbau lässt sich eine hohe Verdopplungseffizienz realisieren.

Die mittlere Leistung der austretenden Strahlung ist eine Funktion des Pumpstroms der Gasentladungslampe und ist in Abbildung 24 dargestellt. Spezifiziert sind für 25 A Pumpstrom eine mittlere Leistung von 20.3 W <sup>138</sup>. Die gemessenen 16.7 W weichen also



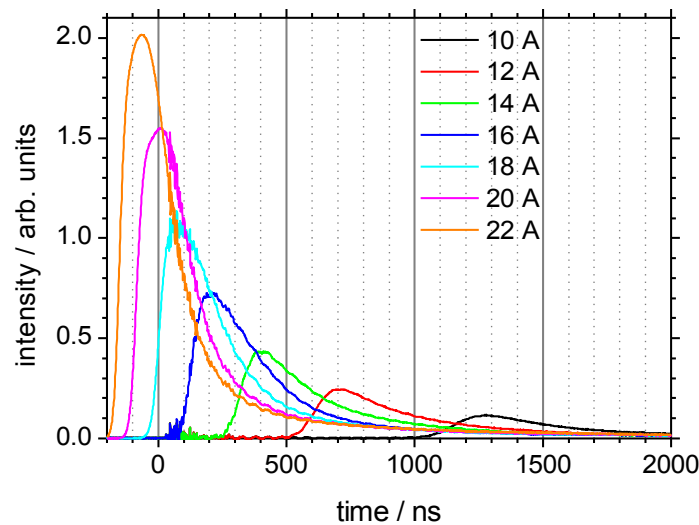
um 17.7% ab, was wahrscheinlich mit einem beobachteten Einbrand des Nd:YLF-Kristalls erklärt werden kann.



**Abbildung 24:** Mittlere Leistung des Pumplasers als Funktion des Pumpstroms der Gasentladungslampe.

Die Gasentladungslampe wird über eine Spannungsversorgung *Controller Model 234 10 kW* gesteuert. Sowohl der Pumplaser mit seinen Komponenten wie auch der Kristall im Verstärkers werden außerdem über diese Einheit mit Wasser gekühlt. Schließlich stellt die Spannungsversorgung auch die Hochspannung für den Q-Switch innerhalb des Pumplasers bereit. In Abbildung 25 sind zeitaufgelöste Pulse der Pumplasers für unterschiedliche Pumpströme dargestellt.



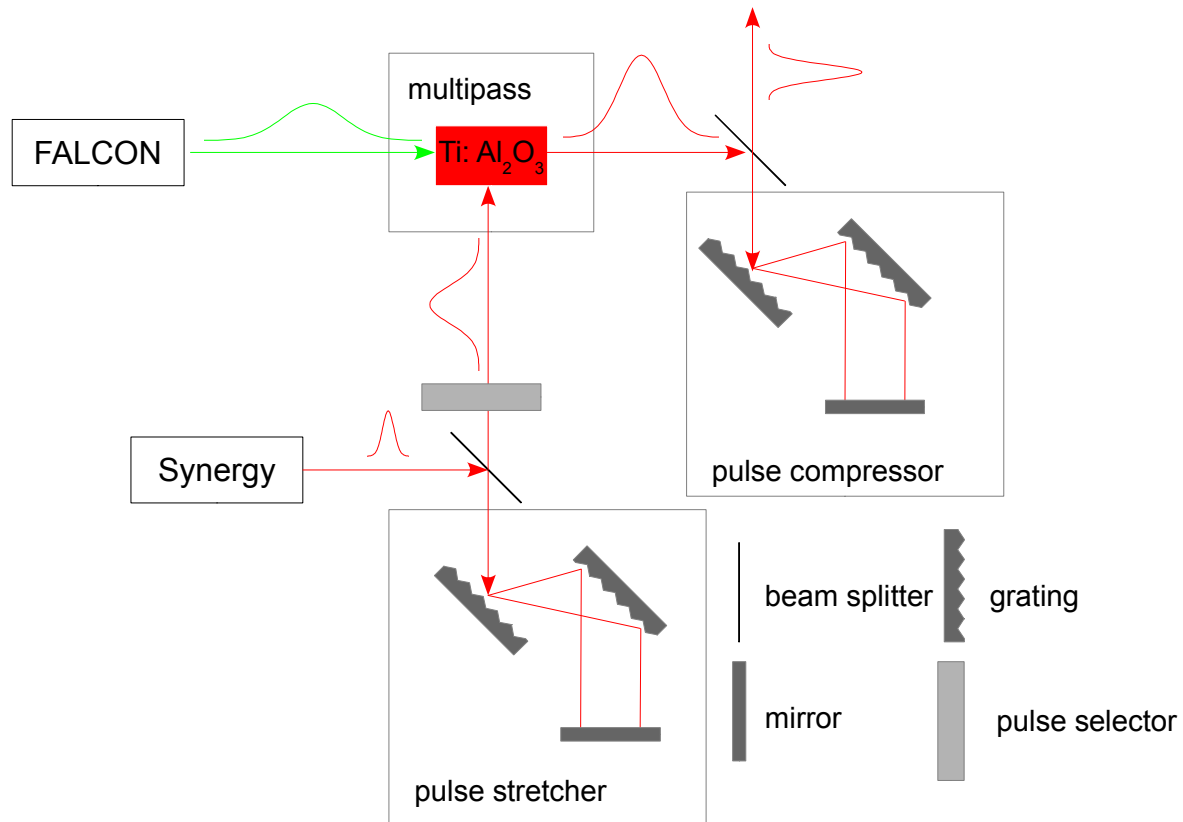


**Abbildung 25:** Photodiodensignal der Pumppulse bei unterschiedlichem Pumpströmen der Gasentladungslampe.

Dabei ist es interessant festzustellen, dass sowohl die Pulsdauer, wie auch der Zeitpunkt der Laserpulsemission mit dem Pumpstrom der Gasentladungslampe korreliert. Für die höchsten Pumpströme werden die frühesten Emissionszeiten und die kürzesten Pulse erhalten. Weiterhin wird der genaue Zeitpunkt der Laseremission durch das Schalten des Q-Switch gesteuert. Dieser wird über einen *Pulspicker HVP-5I-DIFF-9* mit den fs-Laserpulsen des Oszillators innerhalb des Verstärker synchronisiert. Auf die Bedeutung der korrekten Synchronisation wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

### 3.1.3 Der Verstärker

Die vom Oszillator emittierten Pulse sind für nicht-lineare optische Prozesse wie MPI nicht intensiv genug und müssen verstärkt werden. Eine direkte Verstärkung von fs-Laserpulsen ist allerdings problematisch, da die optischen Komponenten im Verstärker beschädigt werden würden. Daher bedient man sich der s. g. *chirped pulse amplification* (CPA). Der prinzipielle Aufbau für die CPA ist in Abbildung 26 dargestellt.

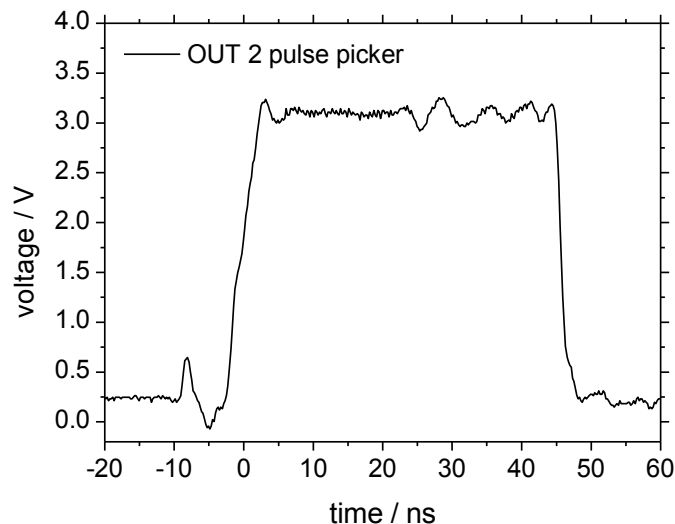


**Abbildung 26:** Schematischer Aufbau des Verstärkersystems (ODIN), welches sich im Wesentlichen in die Pulsverlängerung im *pulse stretcher*, die Verstärkung im Multipass und die Pulsverkürzung im *pulse compressor* unterteilen lässt.

Zunächst werden die vom Oszillator emittierten Pulse in einem *pulse stretcher* verlängert, was durch aufprägen eines linearen Chirps geschieht. Das ist notwendig, da direkt verstärkte fs-Laserpulse die optischen Komponenten im Verstärker beschädigen würden. Pulse mit einer Dauer von 20 fs werden dabei auf etwa 30 ps verlängert. Anschließend werden einzelne Pulse aus der Pulsfolge des Oszillators ausgekoppelt, und die Repetitionsrate der Laserpulse auf etwa 1 kHz herabgesetzt. Dadurch wird zum einen sichergestellt, dass der Pumplaser in der Lage ist die zur Verstärkung benötigte Energie zu liefern. Zum anderen wird bei niedriger Repetitionsrate die emittierte Energie pro Puls größer. Realisiert wird die Herabsetzung der Repetitionsrate durch einen *pulse selector*, welcher aus zwei gekreuzten Polarisatoren besteht zwischen denen eine Pockelszelle (w/QC-10 J, QUANTUM TECHNOLOGY) aufgebaut ist. Diese kann durch Anlegen einer Hochspannung (8 kV) die Polarisationssebene einzelner Oszillatorpulse drehen, wodurch diese vom zweiten Polarisator transmittiert werden. Angesteuert wird die Pockelszelle

durch den Pulspicker (HVP-5I-DIFF-9, QUANTUM TECHNOLOGY).

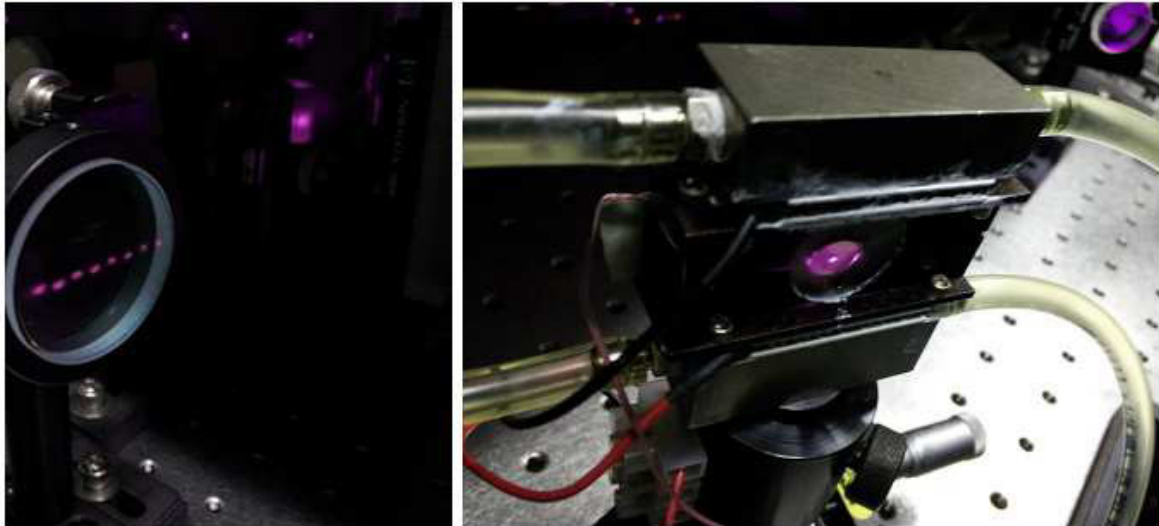
Dieser erhält als Eingangssignal die Pulsfolge des Oszillators (vgl. Abbildung 22) und generiert zwei identische Ausgangssignale OUT 1 und OUT 2, wobei letzteres in Abbildung 27 dargestellt ist.



**Abbildung 27:** Steuerungssignal des Pulspickers, welches sowohl von OUT 1 als auch OUT 2 ausgegeben wird (hier OUT 2). Mit einer An- und Abstiegszeit von etwa 5 ns sowie 50 ns Breite werden dabei 3 V erreicht.

Sowohl OUT 1 als auch OUT 2 werden an die Pockelszelle des pulse selectors weitergegeben und steuern damit das Anschalten (OUT 1) und Ausschalten (OUT 2) der Hochspannung. Die Ausgabezeit beider Signale kann durch zwei Verzögerungen (delay 1 und 2) mit einer Genauigkeit von etwa 1 ns eingestellt werden, was die Auskopplung einzelner Pulse des Oszillators ermöglicht. Weiterhin wird ein verzögertes Signal ADV OUT generiert, welches den Q-Switch im Pumplaser steuert. Daher lässt sich durch den Pulspicker sowohl die Repetitionsrate des FALCON als auch die der Pockelszelle steuern. Hat ein einzelner Oszillatorpuls den pulse selector passiert muss dieser im Ti:Saphir-Kristall des Verstärkers mit dem Pumplaserstrahl räumlich und zeitlich überlagert werden. Während die räumliche Überlagerung durch genaue Justage des Systems zugänglich ist, wird die zeitliche Überlagerung auch durch genaues Einstellen der Verzögerungen von OUT 1 und 2 realisiert. Der Pumpimpuls erzeugt bei dem eigentlichen Verstärkungsprozess die Besetzungsinversion im Ti:Saphir-Kristall. Der Oszillatorpuls

(auch Seedpuls genannt) wird verstärkt durch die Energie aus der erzeugten Besetzungsinversion durch stimulierte Emission verstärkt. Um eine hohe Verstärkungseffizienz des eingekoppelten Seedpulses zu erreichen wird ein s. g. *Multipassaufbau* verwendet. Dazu wird der Seedstrahl in 8 Umläufen durch den Kristall geleitet und iterativ verstärkt. Abbildung 28 zeigt Teile dieses Multipassaufbaus. Dabei ist nur der Seedstrahl zu sehen.

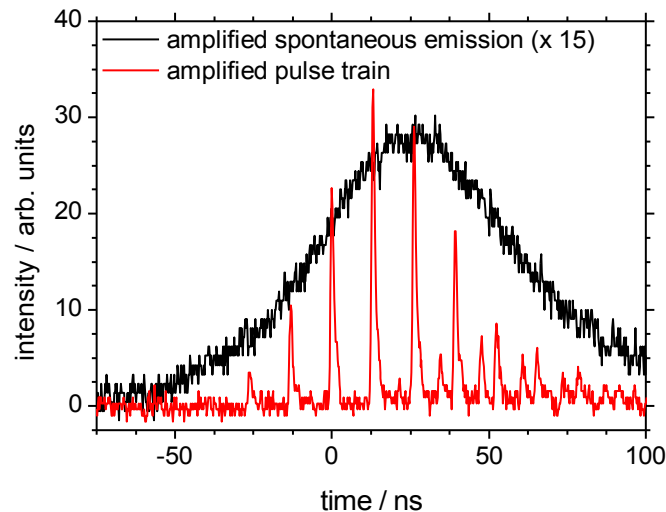


**Abbildung 28:** Ausschnitte des Multipassaufbau. Links ist ein Hohlspiegel mit den einzelnen Umläufen zu sehen. Von links nach rechts nimmt die Anzahl der Kristalldurchgänge zu, und die Intensität ohne Pumpstrahl ab. Rechts ist der Kristall des Verstärkers in seiner Halterung zu sehen. Alle 8 Umläufe sind in einem Punkt im Kristall fokussiert, welcher mit dem Pumpstrahl überlagert wird <sup>149</sup>.

Für eine hohe Verstärkung müssen die einzelnen 8 Umläufe in einem Punkt im Kristall überlagert werden, was durch zwei Hohlspiegel vor und hinter dem Kristall realisiert wird. Zur genaueren Definition der einzelnen Strahlen wird zusätzlich eine Maske installiert, deren Bohrungen jeweils einen Pass passieren lassen.

Ist der Seedpuls nicht in den Verstärker eingekoppelt, so führt die Pumpstrahlung zu einer sichtbaren *verstärkten spontanen Emission* (engl. *amplified spontaneous emission, ASE*) durch den Ti:Saphir-Kristall. Da der Verstärker keinen optischen Resonator wie ein Laser besitzt kann diese spontane Emission keine stimulierte Emission erzeugen, die ASE ist folglich wenig kohärent <sup>139</sup>. Prinzipiell ist eine ASE immer vorhanden, kann jedoch durch genaue Justage sowie bei ausreichender Intensität des Seedstrahls im Multipass

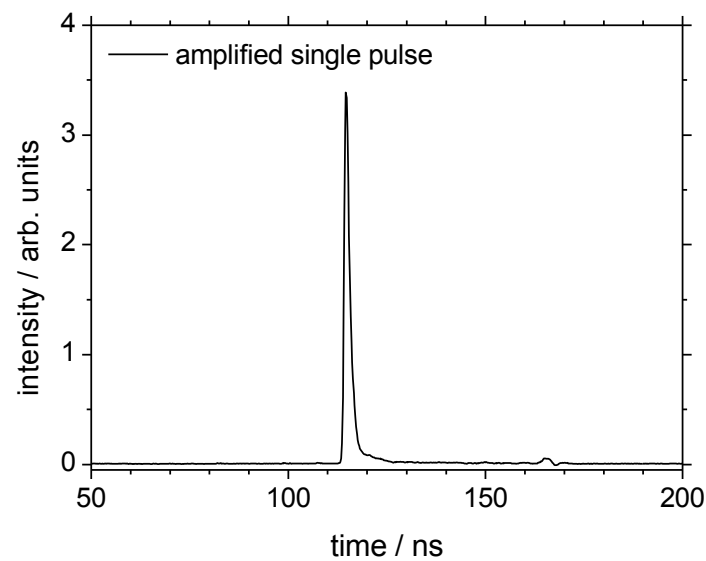
vernachlässigt werden. Spektral ist die ASE etwa 21 nm breit (vgl. Abbildung 31). Eine zeitliche Vermessung der ASE ist in Abbildung 29 dargestellt. Weiterhin ist in rot eine verstärkte Pulsfolge des Oszillators zu sehen, welche durch Umgehung des Puls Selectors in den Multipass eingekoppelt werden kann.



**Abbildung 29:** Zeitliche Vermessung der verstärkten spontanen Emission (amplified spontaneous emission) und der verstärkten Synergy-Pulsfolge (pulse train). Zur besseren Übersicht wurde die Intensität der ASE mit dem Faktor 15 multipliziert.

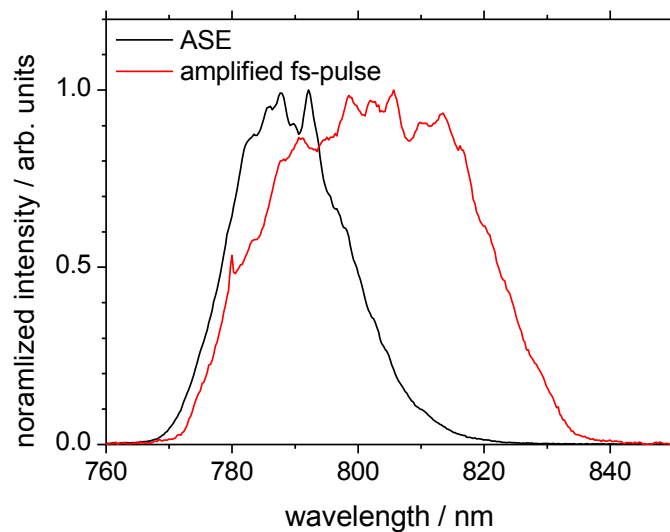
Deutlich zu erkennen ist, dass nur Seedpulse verstärkt werden, die zeitlich mit der ASE und damit mit dem Pumpimpuls überlagern. Weiterhin ist der Abstand von 13 ns der einzelnen Pulse untereinander zu erkennen. Zwischen diesen sind teilweise weitere Pulse sichtbar, welche etwa 8 ns zeitlichen Abstand zu benachbarten Pulsen zeigen und weniger intensiv auftreten. Diese Pulse resultieren aus einer teilweisen Ausleuchtung weiterer Bohrungen der im Multipass verwendeten Maske durch den ersten Pass und können bei unsauberer Justage auftreten<sup>139</sup>. Die 8 ns entsprechen also genau der Umlaufzeit des Laserstrahls im Multipassaufbau.

Bei korrekter räumlicher und zeitlicher Überlagerung wird nur ein einzelner Seedpuls verstärkt. Das Photodiodensignal eines solchen Pulses ist in Abbildung 30 dargestellt. Dabei sind keine weiteren Pulse zu erkennen, was die korrekte Justage und Auskopplung eines einzelnen Seedpulses zeigt.



**Abbildung 30:** Verstärkter einzelner fs-Laserpuls. Die verwendete Photodiode ist nicht mehr in der Lage den Puls zeitlich aufzulösen, weshalb dieser zu lang dargestellt wird.

Der dargestellte Puls wurde bereits im *pulse compressor* verkürzt. Dazu wird wiederum ein linearer Chirp aufgeprägt, dessen Vorzeichen sich vom Chirp des *pulse stretchers* unterscheidet. Dadurch kann ein nahezu fourierlimitierter Puls erhalten werden (vgl. Tabelle 3.2). Allerdings ist der emittierte Puls des Verstärkers wesentlich länger (typischerweise 45 fs) als der Seedpuls, was typisch für einen verstärkten Puls ist. Das kann dadurch erklärt werden, dass das emittierte Spektrum des Verstärkers wesentlich schmäler ist, was die längere Pulsdauer verursacht. In Abbildung 31 ist das Spektrum der ASE und eines fs-Laserpulses des Verstärkers dargestellt, besitzt etwa 37 nm spektrale Breite und ist damit 20 nm schmäler als das Spektrum des Oszillators (vgl. Abbildung 21).



**Abbildung 31:** Spektrum der ASE sowie des verstärkten fs-Laserpuls des Verstärkers. Die spektrale Breite der ASE ist 21.3 nm, die des fs-Laserpulses 37.0 nm.

Die geringere spektrale Breite der Verstärker-Pulse resultiert aus der effizienteren Verstärkung der zentralen Frequenzen des eingestrahnten Seedpulses, im Vergleich zu den spektralen Seitenarmen des Seedpulses. Dieses Verhalten ist typisch für optische Verstärkungsprozesse und wird als *gain narrowing* bezeichnet. Tabelle 3.2 zeigt die Pulseigenschaften des Verstärkers.

**Tabelle 3.2:** Spezifikationen der Verstärker Pulse

<b>Spektrale Breite</b>	37 nm
<b>Zentralwellenlänge</b>	800 - 810 nm
<b>Pulsdauer <math>\tau</math></b>	45 fs
<b>Mittlere Leistung <math>P_M</math></b>	<1.5 W
<b>Zeit-Bandbreitenprodukt ZBP</b>	0.87
<b>Repetitionsrate <math>Rep</math></b>	1 kHz
<b>Energie pro Puls <math>E_p</math></b>	<1.5 mJ
<b>Spitzenleistung pro Puls <math>P_p</math></b>	<31 GW

Das Zeit-Bandbreitenprodukt ist aufgrund der höheren Pulsdauer des Verstärkers größer



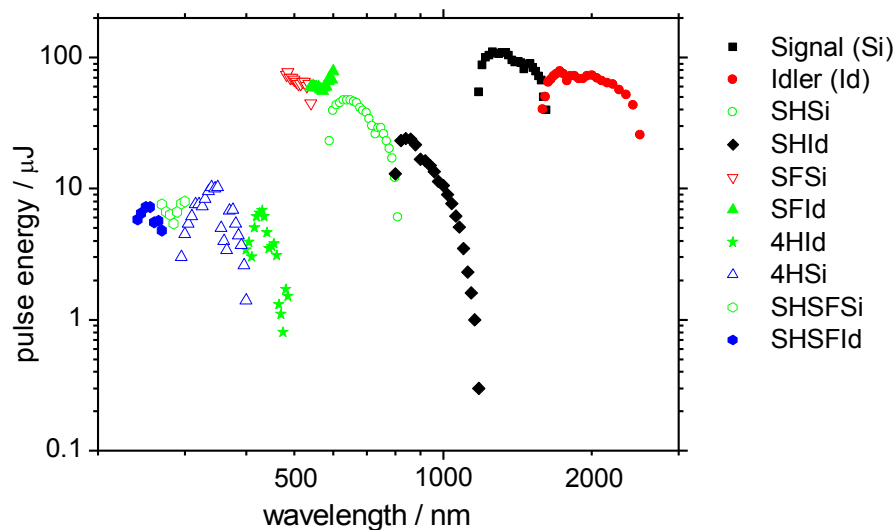
als das ZBP des Oszillators und weist auf einen gaußförmigen Puls hin. Im Vergleich zum Oszillator (6.5 nJ und 0.44 MW – 0.3 MW) wird deutlich, dass die Pulsenergie um 6 Größenordnungen und die Spitzenleistung um 5 Größenordnung größer ist.

Durch Fokussierung auf 40  $\mu\text{m}$  lassen sich schon mit 100 mW mittlerer Leistung elektrische Feldstärken von 3.6 V/Å realisieren, welche damit über der Stark-Feld Grenze von 2.7 V/Å liegt <sup>92</sup>. Außerdem werden nicht-lineare optische Prozesse zugänglich, weshalb der als Pumplaser für den im Folgenden vorgestellten TOPAS dient.

### 3.1.4 Der optisch-parametrische Verstärker TOPAS

Der verwendete optisch-parametrische Verstärker TOPAS (*engl. traveling-wave optical parametric amplifier of superfluorescence*) nutzt nicht-lineare optische Prozesse zur Wellenlängenmanipulation. Dazu werden zunächst signal und idler Frequenzen aus der Fundamentalen des Verstärkersystems erzeugt, was über optisch-parametrische Verstärkung in einem BBO Kristall realisiert wird (vgl. Kapitel 2.2.1.1). Signal und idler unterscheiden sich in ihrer Polarisationssebene, und können dadurch unterschieden und getrennt konvertiert werden. Welche Frequenz signal und idler haben, kann durch Rotation des nicht-linearen Kristalls variiert werden. Über Summenfrequenzbildungen können diese Frequenzen weiter konvertiert werden. Weiterhin können beide mit der Fundamental in einer Summenfrequenzbildung interagieren. Dabei kann sowohl für die signal als auch die idler Wellenlängen die vierte Harmonische erzeugt werden. Insgesamt werden neben dem Kristall zur Erzeugung von signal und idler Wellenlängen also zwei weitere nicht-lineare Kristalle benötigt. Schließlich werden Wellenlängen im Bereich von 240 – 2500 nm zugänglich. In Abbildung 32 sind die erreichbaren Pulsenergien der Laserpulse als Funktion der Zentralwellenlänge doppelt logarithmisch aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass mit kleineren erzeugten Wellenlängen die erreichbare Pulsenergie sinkt.





**Abbildung 32:** Energie der vom TOPAS emittierten Pulse als Funktion der Zentralwellenlänge. Mit F ist die Fundamentale, mit SH die Frequenzverdopplung, mit 4H die vierte Harmonische und mit S die Summenfrequenzbildung bezeichnet. SHSFSi als Beispiel ist die verdoppelte der Summenfrequenz der Fundamentalen und der signal Frequenz.

Das Absinken der Pulsenergie findet in zwei Stufen statt, wobei jede Stufe einen zusätzlichen nicht-linearen Prozess aufzeigt. Bis etwa 500 nm wird nur ein nicht-linearer Kristall verwendet, unterhalb von 500 nm wird ein weiterer Kristall benötigt. Insgesamt stehen für jede Stufe der Summenfrequenzbildungen zwei unterschiedliche Kristalle zur Verfügung, damit das gesamte Wellenlängenspektrum abgedeckt werden kann.

Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, unterscheiden sich die Polarisations Ebenen von signal und idler Wellenlängen, sowie die der Frequenzverdoppelten bzw. Summenfrequenz und der entsprechenden Fundamentalen. Die Orientierungen der nicht-linearen Kristalle müssen an die Polarisations Ebenen angepasst werden. Da keiner der nicht-linearen optischen Prozesse eine vollständige Umwandlung der Wellenlängen erlaubt, ist es nötig die entsprechenden Fundamentalfrequenzen abzutrennen. Die unterschiedlichen Polarisations Ebenen erlauben eine Separation der Frequenzen durch Polarisationsoptiken. Allerdings sind diese in der Regel mit einer Dispersion behaftet und ändern damit die Pulsform. Daher sind für ultrakurze Laserpulse dielektrische Spiegel vorzuziehen, welche eine hohe Reflektivität in einem kleinen Spektralbereich zeigen. Eine genauere Darstellung dieses Separationsprozesses findet sich in Kapitel 3.3.1.



Für die beschriebenen nicht-linearen optischen Prozesse werden hohe elektrische Feldstärken benötigt. Das gilt im Besonderen für die Erzeugung von signal und idler Wellenlängen. Diese werden über parametrische Verstärkung generiert, was eine Mindestintensität erfordert. Zur Realisierung der hohen Intensitäten innerhalb des TOPAS ist eine entsprechende Fokussierung nötig, wie Tabelle 3.3 zeigt. Dabei sind die erreichbaren Intensitäten und elektrischen Feldstärken für unterschiedliche Strahldurchmesser der verstärkten Laserpulse angegeben, welcher zum optischen Pumpen des TOPAS verwendet wurde.

**Tabelle 3.3:** Vergleich der Strahlintensität und der elektrischen Feldstärke bei unterschiedlichen Strahldurchmessern der Verstärkerpulse, mit  $\tau=45\text{fs}$ ,  $P_M=650\text{ mW}$ , und  $Rep=1\text{ kHz}$ .

<b>Strahldurchmesser</b>	4.09 mm	1.00 mm	40 $\mu\text{m}$
<b>Intensität pro Puls</b> $I_p$	$1.03 \cdot 10^{15} \text{ W/m}^2$	$1.73 \cdot 10^{16} \text{ W/m}^2$	$1.73 \cdot 10^{19} \text{ W/m}^2$
<b>Elektrische Feldstärke</b> $E_0$	$8.81 \cdot 10^8 \text{ V/m}$	$3.61 \cdot 10^9 \text{ V/m}$	$9.02 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$

Es wird deutlich, dass nur für reduzierte Strahldurchmesser (40  $\mu\text{m}$ ) ausreichende Intensitäten vorhanden sind, um Prozesse mit Suszeptibilitäten im Bereich von  $10^{-10} \text{ m/V}$  effizient zu realisieren.

Innerhalb des TOPAS wird daher zur Erzeugung von signal und idler Frequenzen ein komplexer Strahlengang verwendet, der im Folgenden in Grundzügen beschrieben wird. Zunächst wird dabei mit relativ geringer Intensität durch genaue Fokussierung die optisch parametrische Erzeugung innerhalb des Kristalls durchgeführt. Diese wird durch insgesamt drei Umläufe im Kristall weiter verstärkt und ist durch eine Summenfrequenzbildung der signal Frequenz mit der eingestrahlten Fundamental, je nach eingestelltem Kristallwinkel, als grünes oder violettes Leuchten sichtbar. Anschließend werden signal und idler in zwei Stufen weiter verstärkt. Insgesamt müssen also fünf Durchgänge innerhalb des nicht-linearen optischen Kristalls räumlich und zeitlich überlagert werden. Schließlich muss durch mehrere Teleskope die Intensität jedes Durchgangs so eingestellt sein, dass es zu keiner Weißlicht-Erzeugung kommt. Diese führt zu einem zu schwächeren signal und idler Wellenlängen, zum anderen liegt der Intensitätsbereich für die Weißlicht-Erzeugung knapp unter der Zerstörschwelle des



Kristalls. Daher kann ein längerer Betrieb unter solchen Intensitäten den Kristall beschädigen. Weiterhin muss der Strahldurchmesser so gering sein, dass die Intensität der signal oder idler Wellenlängen für weitere Frequenzumwandlungen groß genug ist. Daher ist der letztlich vom TOPAS-System emittierte Strahl deutlich kleiner ( $\approx 1 \text{ mm}$ ) als der des Verstärkersystems. Das führt zu deutlich größeren Ausmaßen des Fokus<sup>140</sup> im Flugzeitmassenspektrometer (vgl. Kapitel 3.4) und daher zu geringeren Intensitäten im Fokus, was für alle mit dem TOPAS durchgeführten Experimente gilt.

Da die elektrische Feldstärke für kürzere Laserpulse ansteigt, wird eine optimale Frequenzumwandlung im Besonderen für fourierlimitierte Pulse erhalten. Außerdem wird der Chirp von signal und idler Frequenz bei einer linear gechirpten Fundamentalen sehr viel größer sein kann als der ursprüngliche Chirp<sup>69</sup>. Daher würde eine weitere Konversion der signal und idler Wellenlängen ineffizienter und die Intensität der einzustellenden Wellenlänge sehr gering. Entsprechend wurde durch Anpassung der Pulsform des vom Verstärkers emittierten Laserpulses die Intensität der gewünschten Wellenlänge maximiert, ohne dass die Erzeugung eines Weißlicht-Kontinuums beobachtet wurde.

Durch die im TOPAS erzeugte Dispersion werden die vom TOPAS emittierten Pulse zunächst länger als die des Verstärkersystems sein, was teilweise durch Pulsformung kompensiert werden kann. Weiterhin ist zu erwähnen, dass die Ausrichtungen wichtiger Optiken des TOPAS stark von den Strahleigenschaften des Verstärkers sowie von der exakten Einkopplung des Pumpstrahls in den TOPAS abhängen.



## 3.2 Optische Aufbauten und Diagnose

Zum Verständnis der Manipulation und Charakterisierung der verwendeten fs-Laserpulse ist es hilfreich die dafür verwendeten experimentellen Aufbauten zu betrachten. Anhand dieser werden im Folgenden auch Vor- und Nachteile spezieller Methoden diskutiert.

Generelle Laserpuls-Diagnosegeräte, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sind in folgender Tabelle aufgelistet.

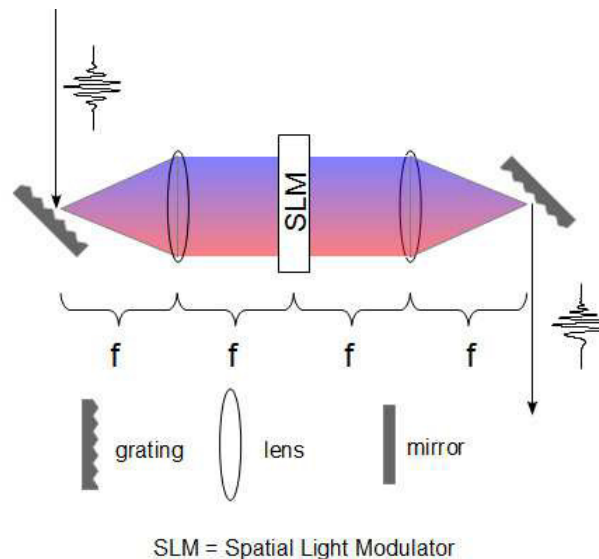
**Tabelle 3.4:** Standardgeräte zur Charakterisierung der verwendeten Laserpulse.

<b>Spektrometer</b>	S 150 von SOLAR LASER SYSTEMS
<b>Photodiode</b>	DET10A/M von THORLABS
<b>Powermeter</b>	Gentec TPM-300 von SOLITON Orion von OPHIR

### 3.2.1 Pulsformer

Da die Beeinflussung des elektrischen Feldes eines Laserpulses in der Zeitdomäne nicht möglich ist, muss diese in der Frequenzdomäne stattfinden. Dazu wird der Laserpuls durch ein dispersives Element (generell ein Reflexionsgitter) in seine spektralen Komponenten räumlich aufgetrennt und, nach der Manipulation einzelner Frequenzen, durch ein weiteres dispersives Element wieder zusammengefügt. Durch die räumliche Separation der einzelnen Frequenzen können nun Phase und auch Amplitude dieser Frequenzen manipuliert werden, wofür meist s. g. räumliche Licht-Modulatoren (*engl. spatial light modulator SLM*) eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein SLM-S640 der Firma JENOPTIK verwendet. In der Regel bestehen SLM aus einer Reihe von nematischen Flüssigkristall-Pixeln, wobei im Idealfall jedem Pixel genau eine Frequenz des Lichtfeldes zugeordnet werden kann. Da die nematischen Flüssigkristalle (*engl. liquid crystal, LC*) ein doppelbrechendes Medium darstellen, gilt für die erzeugte

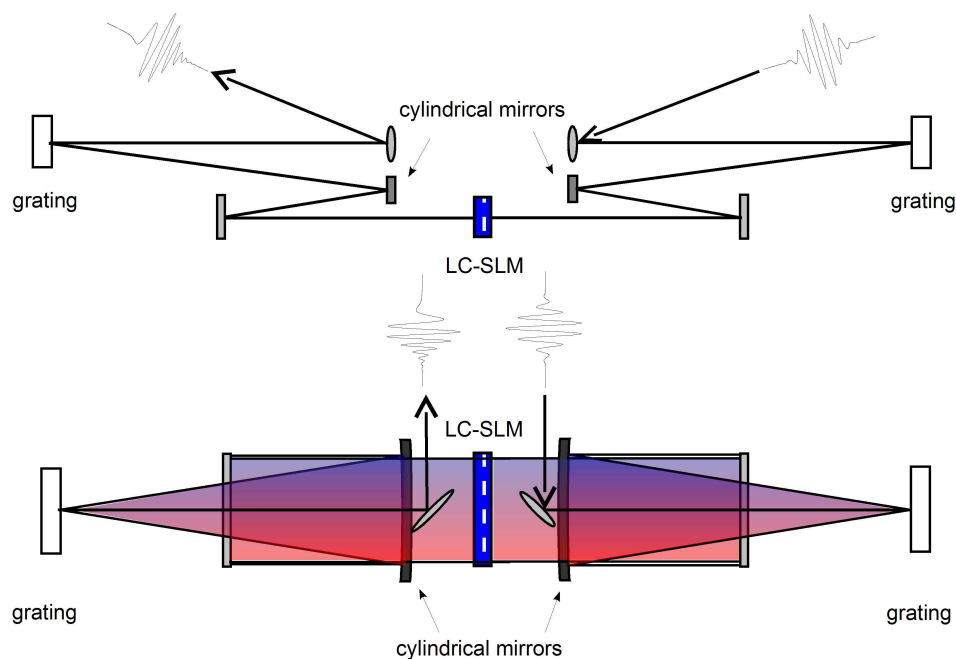
Phasendifferenz zwischen ordentlicher und außerordentlicher Welle zunächst Gleichung (45):  $\Delta\phi = 2\pi \cdot d(|n_o - n_e|)/\lambda_0$ . Durch Anlegen einer Spannung kann allerdings die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle zur Ausbreitungsrichtung des Lichtfeldes und damit der Brechungsindex der außerordentlichen Welle beeinflusst werden. Daher ergibt sich der spannungsabhängige Phasenunterschied zu:  $\Delta\phi(U) = 2\pi \cdot d(|n_o - n_e(U)|)/\lambda_0$ . Ist die Polarisationsrichtung des eintreffenden elektrischen Feldes parallel zu der Ausgangsorientierung der nematischen Flüssigkristallmoleküle, so wird schließlich eine Phasenmodulation durch Anlegen einer Spannung an die entsprechenden Pixel möglich. Für eine Amplitudenmodulation muss die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtfeldes um  $45^\circ$  gedreht werden und hinter dem SLM ein Analysator aufgebaut werden. Dabei findet durch die Flüssigkristalle eine Drehung der Polarisationsrichtung des einfallenden elektrischen Lichtfeldes statt, und eine anschließende Absorption der entsprechend modulierten Frequenzen am Analysator. Prinzipiell erlaubt ein SLM damit auch die Erzeugung von zirkular polarisierter Strahlung <sup>z. B. 141</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, außer zur Kalibration des SLM, nur die Phasenvariation verwendet. Ein gängiger Aufbau eines Pulsformers mit SLM ist in Abbildung 33 gezeigt.



**Abbildung 33:** Aufbau eines 4-f Pulsformers mit SLM, welcher die Phasenmodulation der aufgespaltenen Frequenzen ermöglicht. Durch die geschweiften Klammern ist die Brennweite der Linsen dargestellt.

Der eingehende Laserpuls wird durch ein Gitter spektral aufgetrennt und durch eine Linse

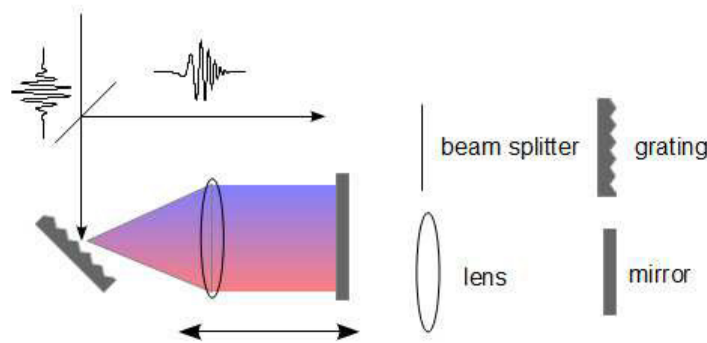
parallelisiert. Anschließend erlaubt der SLM eine Phasenmodulation, der Strahl wird durch eine weitere Linse auf ein zweites Gitter gelenkt, welches die einzelnen Spektralkomponenten wieder zusammenfügt. Dabei ist der Abstand zwischen den optischen Bauteilen durch die Brennweite der Linsen  $f$  vorgegeben. Insgesamt resultiert folglich ein Strahlengang der vierfachen Brennweite. Der beschriebene Ausbau wird daher als 4-f Pulsformer bezeichnet. Bei der Justage sind nicht nur die genauen Abstände der Optiken untereinander zu beachten, sondern auch die Stellung der Gitter zueinander. Deren Gitterlinien sind im Idealfall parallel zu einander. Auch die Oberflächennormalen müssen, je nach Aufbau, parallel oder orthogonal zueinander stehen. Eine Abweichung davon resultiert in einer räumlich anisotropen Verteilung einzelner Frequenzen innerhalb des Laserstrahls, was auch als räumlicher (*engl. spatial*) Chirp bezeichnet wird. Je nach Art der Abweichung von der idealen Justage entsteht ein horizontaler oder vertikaler Chirp. Da ein linearer Aufbau eines 4-f Pulsformers mit den verwendeten Brennweiten von 35 cm relativ platzintensiv wäre, wurde in dieser Arbeit ein gefalteter Aufbau verwendet, wie er in Seiten- und Draufsicht in Abbildung 34 dargestellt ist <sup>142</sup>.



**Abbildung 34:** Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) des verwendeten 4-f Pulsformers. Durch die Faltung des Strahlengangs wird der Aufbau kompakter. Adaptiert nach <sup>142</sup>.

Anstelle der Linsen werden Zylinderspiegel verwendet, welche den Strahlengang parallelisieren.

Noch kompakter ist die in Abbildung 35 dargestellte Littrow Variante eines Pulsformers, welche allerdings ohne SLM nur die Aufprägung von linearen Chirps erlaubt.



**Abbildung 35:** Littrow-Aufbau eines Pulsformers. Das Gitter kann durch gemeinsame Verschiebung von Linse und Spiegel aus der Fokalebene herausbewegt werden, was einen linearen Chirp aufprägt.

Im Gegensatz zum weiter oben beschriebenen 4-f Aufbau mit SLM lässt sich der Littrow-Aufbau auf unterschiedliche Wellenlängenbereiche wie ultraviolette Strahlung übertragen, in denen konventionelle SLM keine ausreichende Transmission zeigen. Die Phasenmodulation findet in dem Littrow-Pulsformer durch eine Verschiebung des Gitters aus der Fokalebene der Linse statt. Der aufgeprägte lineare Chirp ist dabei proportional zur Verschiebung des Gitters  $\Delta x$ , wobei  $\Delta x > 0$  ist, wenn der Abstand zwischen Gitter und Linse größer als die Brennweite der Linse ist. Die Berechnung des linearen Chirpparameters  $\alpha$  erfolgt schließlich über <sup>59</sup>:

$$\alpha = -\frac{4\pi^2 c}{d^2 \omega_0^3 \cos^2(r_0)} \Delta x \quad (76)$$

Dabei ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $d$  der Gitterlinienabstand,  $\omega_0$  die Zentralfrequenz und  $r_0$  der Winkel zwischen der Normalen des Gitters und der Normalen des Spiegels im Pulsformer.

Zur Ein- und Auskopplung der Laserpulse in den Pulsformer wird in Abbildung 35 ein Strahlteiler verwendet. Dadurch würde nur ein Bruchteil der ursprünglichen Strahlintensität



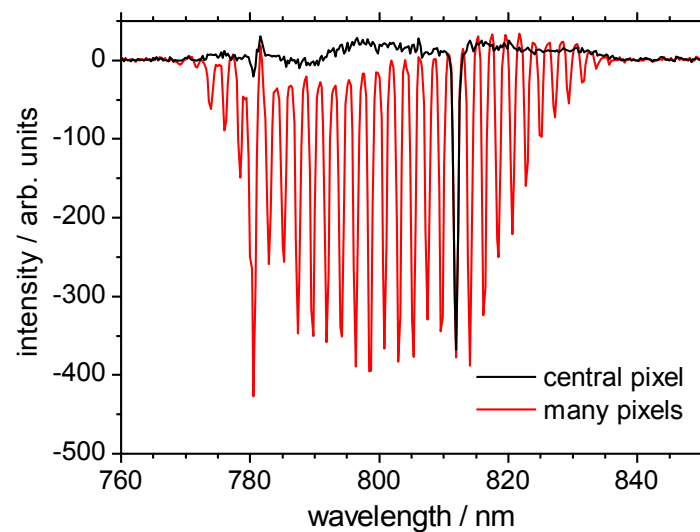
für die Experimente zur Verfügung stehen. Alternativ lässt sich durch leichte Verkipfung des Spiegels im Littrow Aufbau der auszukoppelnde Strahl räumlich vom eingehenden Strahl trennen. Folglich kann auf einen Strahlteiler verzichtet werden. Allerdings führt die leichte Verkipfung des Spiegels zu einem räumlichen Chirp, welcher in Kauf genommen werden muss.

Ein Littrow-Pulsformer wurde sowohl für Experimente im UV- wie auch für Experimente im NIR-Spektralbereich mit einer Brennweite von 30 cm aufgebaut.

### 3.2.1.1 Kalibration des räumlichen Lichtmodulators (SLM)

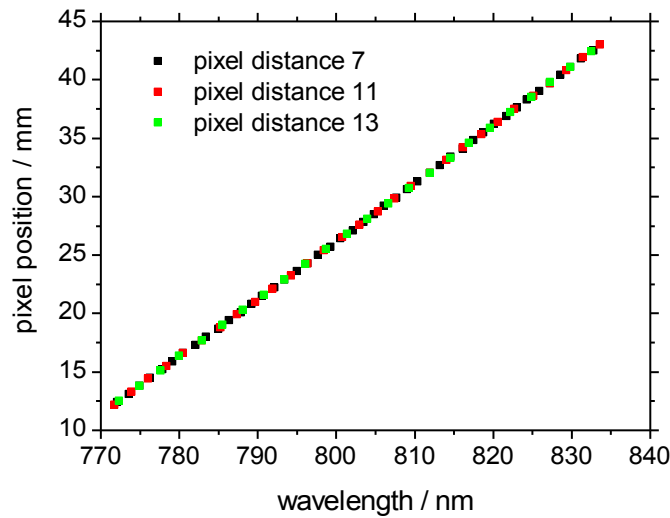
Zum korrekten aufprägen von Phasenmodulationen auf das Lichtfeld des Laserpulses durch das Flüssigkristall-Display (*engl. liquid crystal display, LCD*) des SLM ist es notwendig, die Frequenzen des Lichtfeldes eindeutig den Pixeln der LCD zuzuordnen. Für diese Zuordnung wird eine Amplitudenmodulation durchgeführt, bei der die angesteuerten Pixel einzelne Frequenzkomponenten des Lichtfeldes abschwächen. Dazu werden zunächst vor und hinter dem LCD Polarisationsfilter in den Strahlengang eingesetzt, damit die erzeugte Phasenvariation mit dem SLM zu einer Amplitudenvariation führt. Mit Hilfe des *LabView*-Programms *SLMStreifen05.vi* können einzelne Pixel gezielt angesteuert und die Amplitude der eingestrahlten Frequenz verringern. Detektiert wird diese Abschwächung durch ein Spektrometer hinter dem 4-f Pulsformer, welches zur besseren Übersichtlichkeit das unmodulierte Laserspektrum als Grundlinie verwendet. So werden nur die Änderungen im Spektrum sichtbar. In Abbildung 36 sind so aufgezeichnete Spektren für zwei unterschiedliche Pixelansteuerungen gezeigt.





**Abbildung 36:** Spektren für eine Ansteuerung des zentralen Pixels des LCD (schwarz) sowie für die Ansteuerung vieler Pixel, zur Kalibration des SLM.

Zunächst wurde nur der Pixel in der Mitte des LCD angesteuert, und die Wellenlänge identifiziert, welche auf diesen Pixel trifft. Ausgehend davon können mit definiertem Abstand weitere Pixel geschaltet und so mehr Frequenzen abgeschwächt werden. Anhand der Intensitätsminima lassen sich weitere Pixeln Wellenlängen zuordnen. Da jeder Pixel 1 mm breit ist, kann auch die Position der Wellenlängen auf dem LCD durch die Intensitätsminima zugeordnet werden. Es resultiert ein Zusammenhang wie in Abbildung 37 für verschiedene Pixelabstände dargestellt.



**Abbildung 37:** Position der Intensitätsminima als Funktion der abgeschwächten Wellenlänge für unterschiedliche Pixelabstände.

Durch Anpassen der wellenlängenabhängigen Pixelpositionen  $pos$  können Brennweite  $f_{SLM}$  sowie der Parameter  $\alpha_{SLM}$  bestimmt werden <sup>142</sup>. Dafür wird Gleichung (77) verwendet.

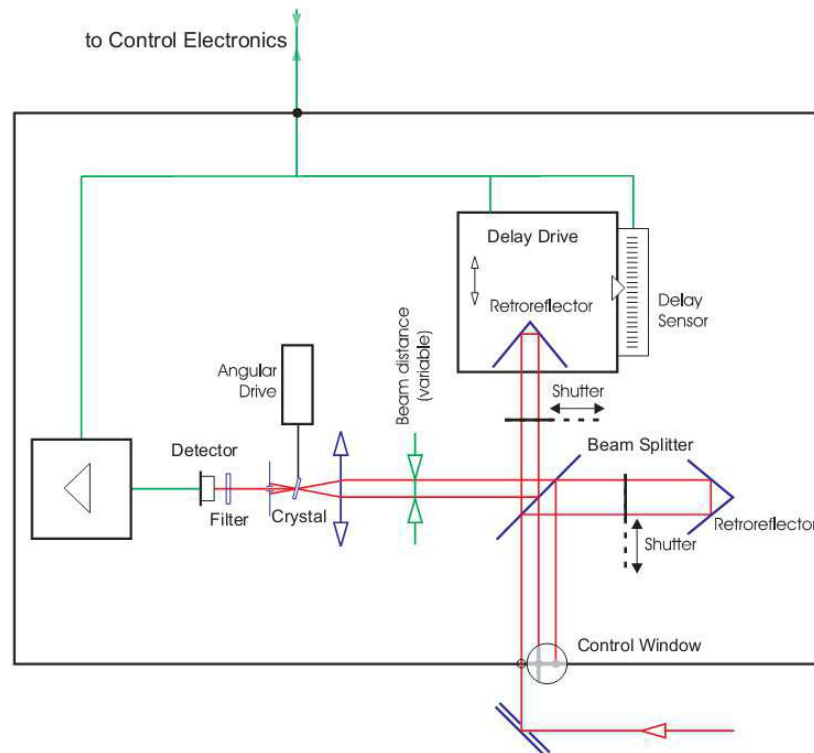
$$pos = 32.1 - f \cdot \tan \left( \arcsin \left( \lambda \cdot 10^{-9} \cdot 1200 \cdot 1000 - \sin \left( \frac{2\pi \alpha_{SLM}}{360} \right) \right) - \frac{2\pi \alpha_{SLM}}{360} \right) \quad (77)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge. Sowohl  $f_{SLM}$  und  $\alpha_{SLM}$  werden zur korrekten Ansteuerung des SLM mittels des LabView-Programms *SLMControl05.vi* benötigt.

### 3.2.2 Autokorrelator

In dieser Arbeit wurde ein Autokorrelator pulseCheck der Firma A·P·E ANGEWANDTE PHYSIK & ELEKTRONIK GMBH verwendet, welcher eine Vermessung von Pulsdauern im Bereich von 15 fs bis 3.5 ps ermöglicht. Durch unterschiedliche Kristalle können Laserpulse Pulsdauern mit Zentralwellenlängen von 420 bis 1600 nm durch eine Autokorrelation charakterisiert werden. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit einer s. g. *Kreuzkorrelationsmessung*, was der Korrelation zweier Pulse unterschiedlicher

Zentralwellenlänge entspricht. Prinzipiell erlaubt diese Methode auch Laserpulse zu vermessen für deren Zentralfrequenz kein SHG-Kristall zur Verfügung steht (z. B. im UV). In Abbildung 38 ist der schematische Aufbau des Autokorrektors dargestellt.



**Abbildung 38:** Schematischer Aufbau des verwendeten Autokorrektors <sup>193</sup>.

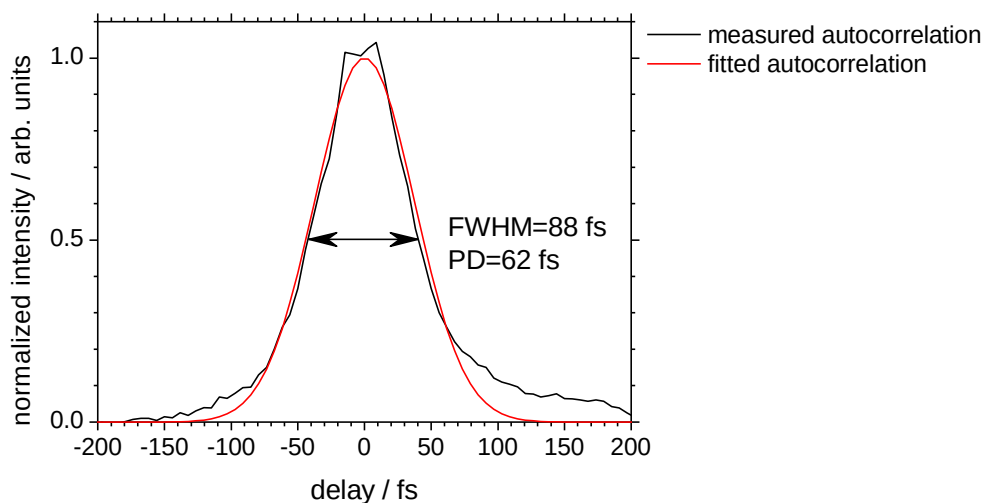
Die gefalteten Retroreflektoren erlauben zum einen eine Kontrolle der Justage im Fenster (control window) und verhindern eine Rückkopplung des Strahls in den Laser. Die Shutter ermöglichen eine Verifikation der Autokorrelation, für deren Messung der Winkel des nicht-linearen Kristalls der Zentralfrequenz angepasst werden muss.

Da der prinzipielle Aufbau eines Autokorrektors in Kapitel 2.3.1 vorgestellt wurde, wird an dieser Stelle nur auf die Besonderheiten des pulseCheck eingegangen. Zunächst sind dabei die gefalteten Retroreflektoren zu nennen, welche verhindern, dass der eingekoppelte Laserstrahl aus dem Autokorrektor wieder austritt, und die Kontrolle der Justage im *Control Window* erlauben. Jeder der Teilstrahlengänge hinter dem Strahlteiler kann mit einem *Shutter* geblockt werden. Dies dient der Verifizierung der gemessenen Autokorrelation, da diese nicht erkennbar sein darf, wenn einer der beiden Teilstrahlen geblockt ist. Weiterhin kann der Winkel des nicht-linearen optischen Kristalls durch Rotation an die eingestrahlte Zentralwellenlänge angepasst werden (vgl. Kapitel 2.2.1.1).



Als Detektoren stehen Photomultiplier und Photodioden zur Verfügung, welche für Laserpulse des bzw. für verstärkte Laserpulse geeignet sind. Zur korrekten Justage des Autokorrelators müssen der Winkel des Kristalls, der Versatz der Teilstrahlen (*beam distance*) sowie die Fokussierung in den Kristall korrekt eingestellt werden. Ist die Justage korrekt, wird im Idealfall eine symmetrische Autokorrelationsfunktion erhalten.

In Abbildung 39 ist zur Veranschaulichung das Ergebnis einer typischen Autokorrelationsmessung dargestellt. Eine experimentelle, leicht unsymmetrische, sowie eine angepasste Autokorrelation eines verstärkten Laserpulses sind dargestellt.



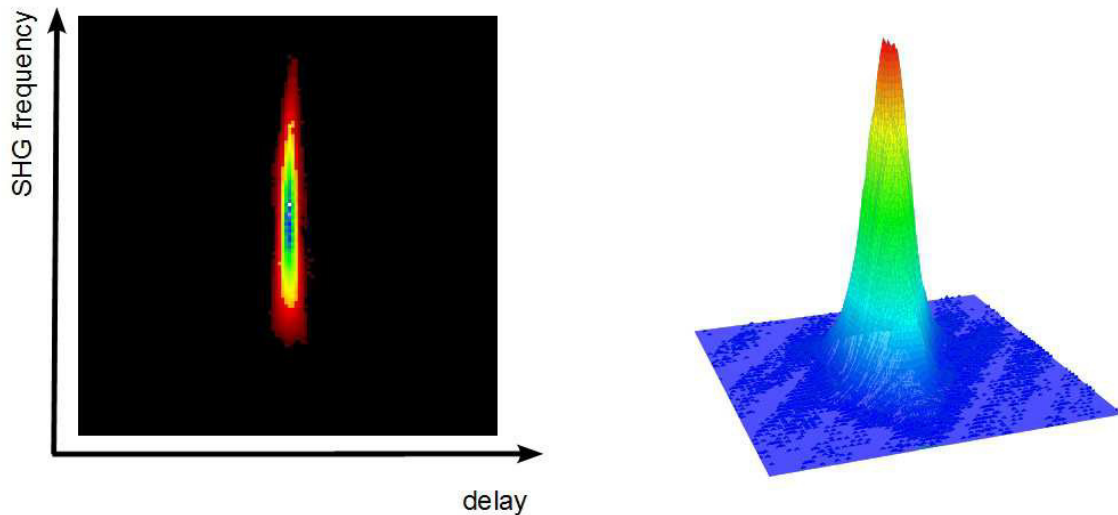
**Abbildung 39:** Gemessene Autokorrelation (schwarz) und berechnete Autokorrelation (rot) für einen fs-Laserpuls des Verstärkers.

Aus der angepassten Autokorrelationsfunktion kann die FWHM bestimmt werden, aus der wiederum die Pulsdauer berechnet werden kann. Für einen gaußförmigen Puls sind FWHM und Pulsdauer mit dem Faktor  $\sqrt{2}$  verknüpft <sup>68</sup> (vgl. Kapitel 2.3.1).

### 3.2.3 GRENOUILLE

Neben dem oben beschriebenen Autokorrelator wurde ein GRENOUILLE 8-50 der Firma SWAMP OPTICS zur Charakterisierung der fs-Laserpulse verwendet. Dieses kann auf Zentralwellenlängen zwischen 700 und 1100 nm eingestellt werden, und ist in der Lage

Laserpulse mit Pulsdauern von 50 – 500 fs zu vermessen<sup>143</sup>. Es wird ein Spektrogramm erhalten wie es in Abbildung 40 gezeigt ist. Im linken Bildabschnitt ist die Intensität des SHG-Signals in Falschfarben dargestellt, während der rechte Bildabschnitt das Spektrogramm dreidimensional zeigt.



**Abbildung 40:** Gemessenes FROG eines Laserpulses des Verstärkers mit Phasenkorrektur durch einen 4-f Pulsformer und einer Pulsdauer von 43.2 fs. Links ist das Spektrogramm gezeigt, welches die gemessene Intensität in einer Falschfarbendarstellung kodiert. Rechts ist eine dreidimensionale Darstellung des gleichen Laserpulses gezeigt.

An das gemessene Spektrogramm wird durch die *Femtosoft QuickFrog* Software ein berechnetes Spektrogramm angepasst. Aus diesem werden Daten wie die Autokorrelation, die Pulsdauer oder die Zentralfrequenz extrahiert. Die Software dient außerdem dem Auslesen der gemessenen Werte und gibt sowohl die berechneten als auch gemessenen Spektrogramme aus. Zur Justage des GRENOUILLE wird der Strahlengang innerhalb des Gerätes so umgeleitet, dass das Strahlprofil direkt auf der CCD Kamera abgebildet wird. Sowohl das Gerät als auch die Auslesesoftware werden dafür in den *space* Modus geschaltet. Anschließend wird durch iterative Zentrierung des Strahls auf der Eingangsblende und der CCD Kamera des GRENOUILLE die Justage optimiert<sup>142,143</sup>.



### 3.3 Manipulation der Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse

Ein wesentlicher Bestandteil der durchgeführten Experimente war die Untersuchung des Circular dichroismus in Ionenausbeuten mit unterschiedlichen Laserpulsparametern. In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Manipulation der Laserpulsparameter vorgestellt. Zunächst wird die Zentralwellenlängenvariation und die Pulsdauervariation erläutert. Schließlich wird die Kontrolle und Charakterisierung des Polarisationszustand der Laserpulse gezeigt.

#### 3.3.1 Variation und Isolation der Zentralwellenlänge

Mithilfe des in Kapitel 3.1.4 eingeführten TOPAS wurden die Zentralfrequenzen der fs-Laserpulse variiert. Da allerdings sämtliche Frequenzumwandlungen nicht vollständig ablaufen, war es zur genauen Einstellung der experimentellen Bedingungen notwendig unerwünschte Frequenzen abzutrennen. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten. Die wahrscheinlich gängigste Methode ist die Verwendung eines optischen Filters, welcher in einem bestimmten Spektralbereich transparent oder intransparent ist, und so eine spezifische Isolation einer Wellenlänge ermöglicht. Aufgrund der Eigenschaften der nicht-linearen Prozesse, welche zum Erzeugen der gewünschten Wellenlängen verwendet wurden, gibt es außerdem die Möglichkeit die Fundamente von den Frequenzumgewandelten (z.B. SHG) abzutrennen, wofür ein Polarisator verwendet werden kann. Allerdings wird durch den optischen Filter sowie durch den Polarisator sowohl Pulsform als auch die Intensität der Laserpulse beeinflusst. Dabei wird generell eine Erhöhung der Pulsdauer beobachtet, welche zu geringeren Spitzenintensitäten der Pulse und meist zu deutlich kleineren Ionenausbeuten führt. Daher ist eine andere Isolation der Zentralwellenlänge von fs-Laserpulsen wünschenswert.

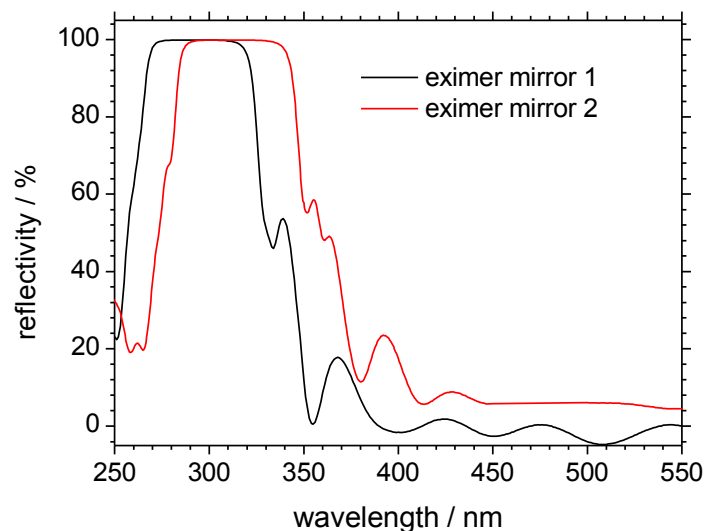
Eine weitere Möglichkeit bei welcher sowohl Form als auch Intensität der Laserpulse nahezu unverändert bleiben, stellt die Verwendung von dielektrischen Spiegeln (auch dichroitische Spiegel genannt) dar. Diese Spiegel können als optischer Filter verstanden

werden, wobei sie eine definierte Wellenlänge nicht transmittieren, sondern reflektieren. Die Funktionsweise dielektrischer Spiegel beruht dabei auf der konstruktiven Interferenz der gewünschten Wellenlänge an den aufgedampften dielektrischen Schichten des Spiegels. Entsprechen die Dicken der dielektrischen Schichten in etwa einem viertel der eingestrahlten Wellenlänge so ergibt sich die Reflexivität des Spiegels nach <sup>85,144</sup>:

$$R = \left( \frac{n_2^{2m} n_0 - n_1^{2m} n_s}{n_2^{2m} n_0 + n_1^{2m} n_s} \right)^2 \quad (78)$$

Dabei ist  $n_0$  der Brechungsindex der Umgebung (z. B. Luft),  $n_1$  und  $n_2$  die Brechungsindices der dielektrischen Schichten und  $n_s$  der Brechungsindex des Substrates auf dem die Schichten aufgebracht werden. Weiterhin ist  $m$  die Anzahl der Schichten. Es lassen sich Spiegel mit sehr hoher Reflektivität erzeugen, und diese nähert sich eins an, wenn die Anzahl der Schichten genügend groß ist.

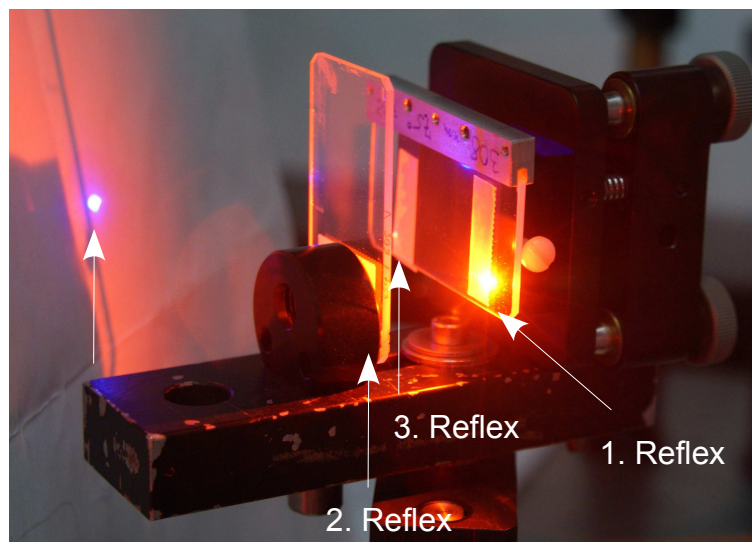
Gleichung (78) gilt nur für einen bestimmten Einfallswinkel des Laserstrahls. Für andere Winkel werden andere Wegstrecken des Strahls in den Schichten resultieren und deren Dicken müssen entsprechend angepasst werden. Abbildung 41 stellt die Reflektivitätsspektren zweier verwendeter dielektrischer Spiegel dar.



**Abbildung 41:** Reflexionsspektrum zweier dielektrischer Spiegel eines Eximer Lasers (eximer mirror 1 und 2). Gemessen an einem PERKINELMER Cary 5000 UV/VIS-Spektrometer unter 45° Einstrahlwinkel.

Wie zu erkennen, sind diese Spiegel für einen Wellenlängenbereich von 270 – 320 nm und 290 – 340 nm optimiert und weisen eine hohe Reflektivität von nahezu 100% auf. In anderen Spektralbereichen sind die Spiegel dagegen im Wesentlichen transparent. Vor allem für Wellenlängen oberhalb 400 nm geht die Reflektivität gegen null. Verwendet wurden beide Spiegel zur Isolation von Wellenlängen im Bereich von 300 – 330 nm.

Dazu müssen die entsprechende Wellenlänge des Verstärkersystems (810 nm) sowie die signal Wellenlänge (1200 – 1320 nm) und die zweite Harmonische der signal (SHSi, 600 – 660 nm, vgl. Abbildung 32) abgetrennt werden. Aufgrund der Reflektivitätsspektren der Spiegel ist eine gute Abtrennung der einzelnen Frequenzen zu erwarten. In Abbildung 42 ist ein Foto der dafür verwendeten Spiegelhalterung und der entsprechende Laserstrahl zu sehen.

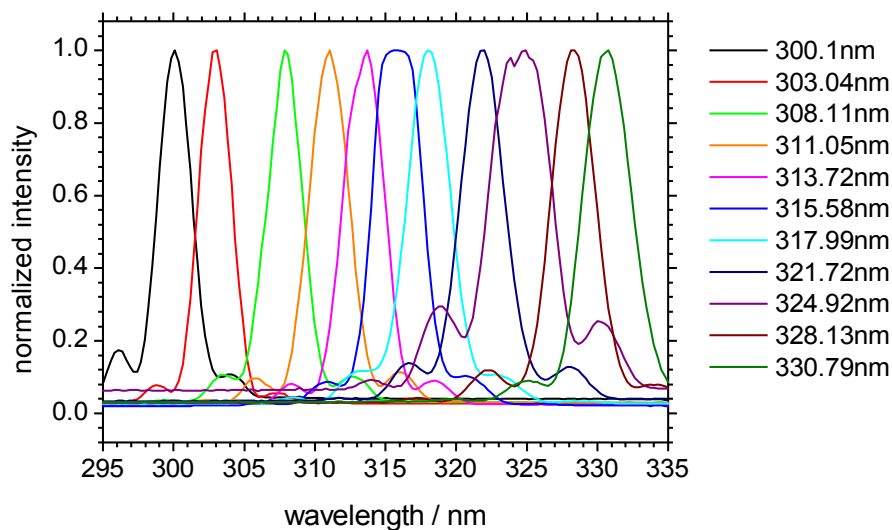


**Abbildung 42:** Foto der eximer Spiegelhalterung zur Wellenlängenseparation im UV. Deutlich zu erkennen ist die 4HSi (blaues Leuchten) auf dem Schirm, sowie die helle 2HSi (oranges Leuchten) auf dem eximer Spiegel. Auch die dritte Reflexion auf dem horizontal ausgerichteten Spiegel ist sichtbar.

Zunächst wird der horizontal ausgerichtete Spiegel getroffen, welcher auf den vertikal ausgerichteten Spiegel zurück reflektiert, welcher wiederum auf den ersten Spiegel reflektiert. Der schließlich ausgekoppelte Strahl ist als blauer Punkt im linken Teil des Bildes auf dem Schirm zu erkennen. Die mit einer Zentralwellenlänge von 600 – 660 nm



Frequenzverdoppelte der signal Wellenlänge ist deutlich als helles oranges Leuchten zu sehen, welches über die ersten zwei Reflexionen stark abnimmt und auf dem Schirm nicht mehr zu erkennen ist. Laserpulsenergiemessungen konnten die sehr gute Isolation der 4HSi bestätigen<sup>55</sup>. Die Laserpulse wurden hinter der Spiegelhalterung mit einem Spektrometer charakterisiert. Die Spektren zeigen sowohl die in Abbildung 43 abgebildeten Intensitätsmaxima wie auch in Form identischer Signale im Spektralbereich 600 – 660 nm und bei 1200 – 1320 nm.

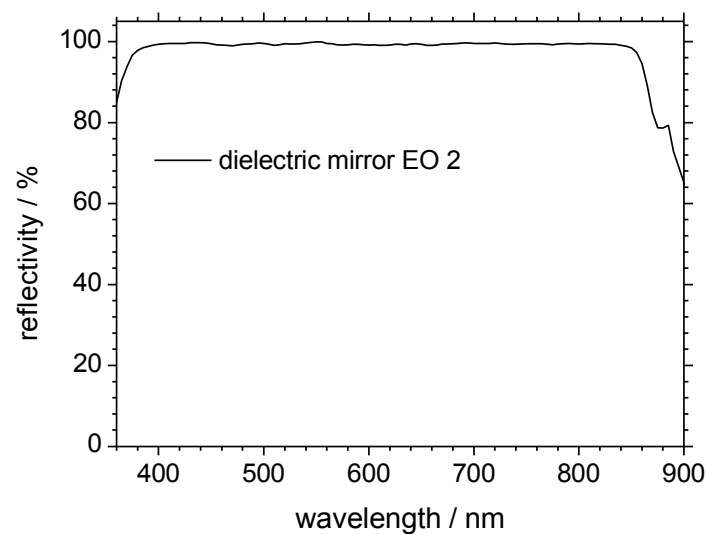


**Abbildung 43:** Normierte Spektren der fs-Laserpulse im UV Bereich.

Adaptiert nach<sup>55</sup>.

Diese sind wesentlich weniger intensiv und konnten als höhere Ordnungen des dispersiven Elementes des Spektrometers identifiziert werden und werden daher nicht dargestellt.

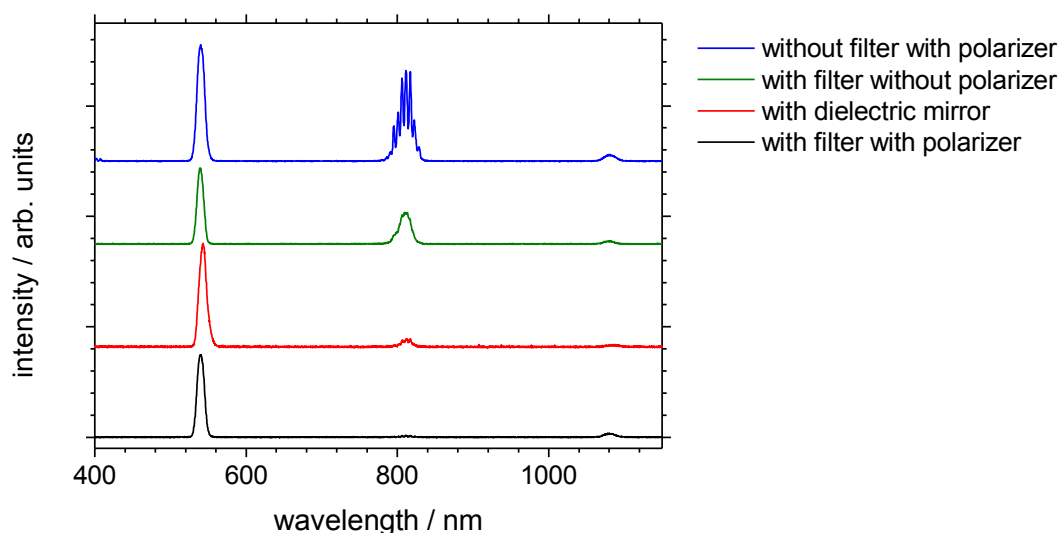
Für Wellenlängen im sichtbaren Bereich standen weitere dielektrische Spiegel (EO2) zur Verfügung, deren Reflexionsspektrum in Abbildung 44 gezeigt ist. Diese Spiegel wurden in einer analogen Anordnung, wie in Abbildung 42 dargestellt, zur Abtrennung von signal und idler Wellenlängen oberhalb 1000 nm verwendet.



**Abbildung 44:** Reflexionsspektrum eines dielektrischen Spiegels für den sichtbaren Spektralbereich <sup>84</sup>. Dieser eignet sich im Besonderen für die Abtrennung von signal und idler Wellenlängen.

Allerdings eignen sich diese dielektrischen Spiegel nicht zur Abtrennung der Zentralwellenlänge (810 nm) des Pumpstrahl des Verstärkersystems. Das ist für Wellenlängen, die ausschließlich höhere Harmonische der signal oder idler Wellenlängen darstellen, unproblematisch, da nach der Erzeugung von signal und idler die restliche Pumpstrahlung durch einen optischen Filter im TOPAS absorbiert wird. Werden allerdings Summenfrequenzbildungen mit dem Pumpstrahl verwendet (z.B. SFId, SFSi, SHSFId, SHSFSi vgl. Abbildung 32), so muss dieser Filter entfernt werden. Die Zentralfrequenz der Pumpstrahlung des Verstärkers muss dann anderweitig abgetrennt werden.

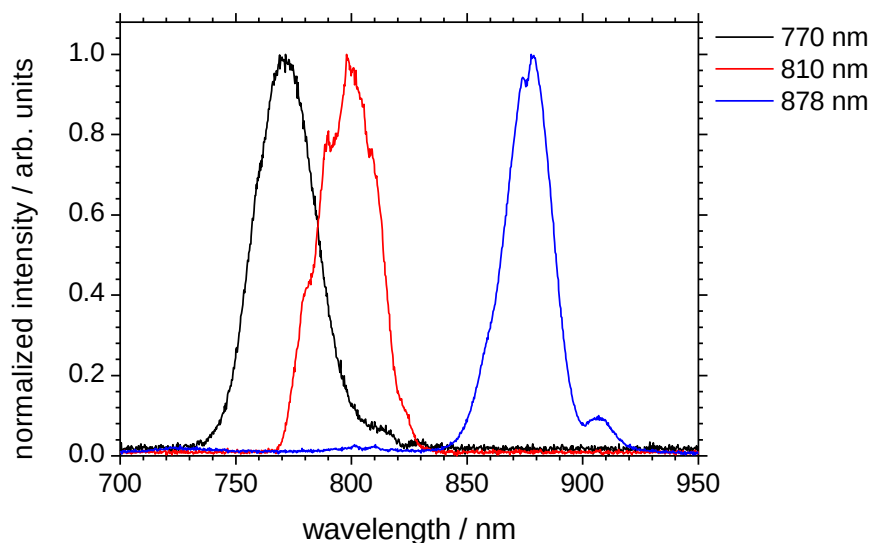
Abbildung 45 zeigt eine solche Problematik bei der Erzeugung einer Zentralwellenlänge von 540 nm und stellt unterschiedliche Separationsmöglichkeiten gegenüber.



**Abbildung 45:** Illustration der Wellenlängenseparation für die Zentralwellenlänge 540 nm. Verwendet wurden ein Polarisator, ein Hochpassfilter und ein für 800 nm optimierter dielektrischer Spiegel.

Als blaue Linie ist das Spektrum zu sehen, was aus einer Abschwächung der Pumpstrahlung des Verstärkersystems durch einen Glan-Laser Polarisator der Firma THORLABS resultiert. Dieser ist parallel zur Polarisationssebene der Strahlung mit Zentralwellenlänge 540 nm, aber gekreuzt zur Polarisationssebene der Pumpstrahlung (Zentralwellenlänge 810 nm) ausgerichtet. Auch wenn die Pumpstrahlung dadurch deutlich abgeschwächt wird, ist deren Intensität vergleichbar mit der der gewünschten Wellenlänge 540 nm. Wird ein optischer Hochpassfilter verwendet (grüne Linie) ist die Abschwächung der Pumpstrahlung größer. Werden sowohl der Polarisator als auch der Hochpassfilter eingesetzt (schwarze Linie) kann die Strahlung bei 540 nm mit hoher spektraler Reinheit isoliert werden. Die rote Linie zeigt ein Spektrum bei dem ein für 800 nm optimierter dielektrischer Spiegel als optischer Filter verwendet wurde. Auch dabei wird eine gute spektrale Reinheit erreicht. Da die Wegstrecke des Strahls durch den dielektrischen Spiegel deutlich kürzer ist als für die Kombination von Filter und Polarisator, wurde in den Experimenten der Spiegel in Transmission zur Wellenlängenisolierung verwendet. Das in allen Spektren sichtbare Signal bei 1080 nm wird durch eine höhere Ordnung des dispersiven Elementes des Spektrometers erzeugt.

In Abbildung 46 sind die Spektren der Laserpulse mit Zentralwellenlängen im NIR Bereich dargestellt.



**Abbildung 46:** Spektren der Laserstrahlung für die Experimente im NIR Spektralbereich. Zur Wellenlängenisolation wurden zwei EO2 dielektrische Spiegel verwendet.

Zur Isolation dieser Wellenlängen wurden dielektrische Spiegel verwendete (EO2). Für die Zentralwellenlänge 878 nm wurde zusätzlich ein Polarisator eingesetzt.

Zur Zusammenfassung der Wellenlängenisolation sind in Tabelle 3.5 die Zentralwellenlängen und die verwendeten Methoden aufgeführt.

**Tabelle 3.5:** Zur Wellenlängenseparation verwendete optische Komponenten.

Zentralwellenlänge	Separationsoptiken
300 – 330 nm	Dielektrische eximer Spiegel
540 nm	Dielektrische Spiegel für 800 nm
600 – 660 nm	Dielektrische Spiegel (EO2)
770 nm	Dielektrische Spiegel (EO2)
878 nm	Dielektrische Spiegel (EO2) und Polarisator

### 3.3.2 Variation der Pulsdauer

Eine Pulsdauermanipulation der Laserpulse wurde durch die Aufprägung eines Chirps und über Änderung der spektralen Breite der Pulse realisiert. Dabei führt die Aufprägung eines Chirps sowohl zu Änderungen der spektralen Phase wie auch zur Änderung der Pulsdauer, beeinflusst aber nicht die Pulsenergie. Die Einengung der Spektren wird sich über das Zeit-Bandbreitenprodukt auf die Pulsdauer ausüben, ohne die spektrale Phase zu beeinflussen. Allerdings wird durch die Ausblendung von unterschiedlichen Frequenzen die Pulsenergie verringert, was Experimente erschweren oder verhindern.

Systematische Untersuchung über den Einfluss der Pulsdauer auf den Circular dichroismus in Ionenausbeuten wurden bei Zentralwellenlängen von 311 nm und 810 nm durchgeführt. Zunächst soll die Pulsdauermanipulation bei 311 nm vorgestellt werden. Mit Hilfe eines Pulsformers in Littrow-Anordnung wurde durch Verschiebung des Gitters aus der Fokalebene der Linse ein linearer Chirp aufgeprägt, wie in Kapitel 3.2.1 erläutert. Durch Gleichung (76) lässt sich der lineare Chirp-Parameter berechnen.

Mit  $d = 3600/mm$ ,  $r_0 = 50^\circ$ ,  $\omega_0 = 9.64 \cdot 10^{14} Hz$  und  $c = 299792458 m/s$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

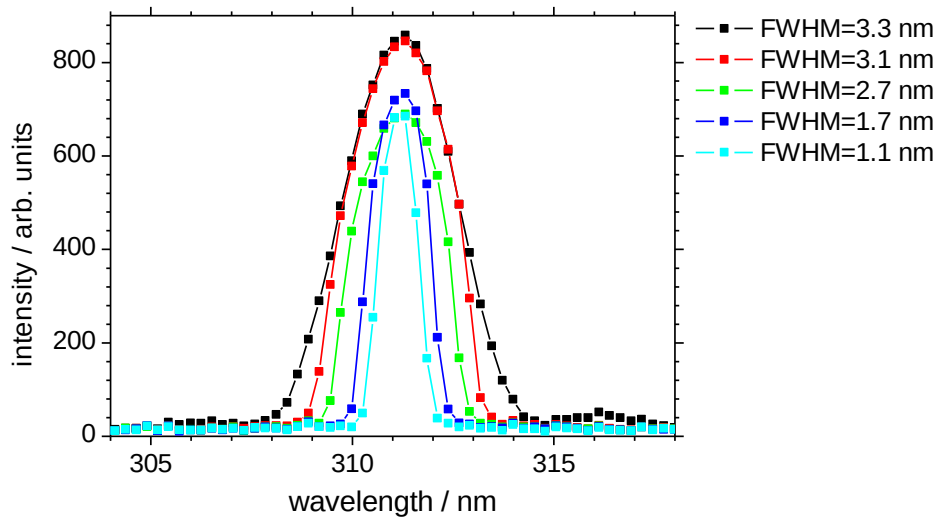
$$\alpha = -4.146 \cdot 10^5 \frac{fs^2}{mm} \cdot \Delta x \quad (79)$$

Anhand der Verschiebung  $\Delta x$  wurde so der lineare Chirp-Parameter bestimmt, und daraus die Pulsdauer nach Gleichung (40) bestimmt. Die Verschiebung wurde durch ein Lineal, sowie über eine Messuhr bestimmt. Zur Bestimmung derjenigen Verschiebung, bei welcher die kleinste Pulsdauer resultiert, wurden die Mutterionenausbeuten hinzugezogen. Sowohl für aromatischen Verbindungen,<sup>67,145</sup> wie auch Methan<sup>146</sup> und Ethanol<sup>147</sup> wurden die größten Ausbeuten des Mutterions für die geringsten Pulsdauern gemessen. Bisher wurde lediglich für Ethan ein davon abweichendes Verhalten publiziert.<sup>148</sup> Entsprechend wurde für das Maximum in der Mutterionenausbeute  $\Delta x = 0 = \alpha$  gesetzt.

Zur ungechirpten Pulsdauervariation über das Zeit-Bandbreitenprodukt wurden Blenden kurz vor dem Spiegel des Littrow-Pulsformers eingeführt. Diese wurden durch die Verwendung von Mikrometerschrauben präzise in den Strahl gebracht, damit eine



Einengung des Spektrum nicht zu einer Verschiebung der Zentralfrequenz führte. In Abbildung 47 sind die dadurch erhaltenen Spektren dargestellt. In der Legende sind außerdem die Halbwertsbreiten  $\text{FWHM}_\lambda$  der Laserpulse angegeben. Deutlich ist eine Verringerung dieser, bei konstanter Zentralfrequenz zu sehen.



**Abbildung 47:** Spektren der Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 311 nm. Zur Einengung der Spektren wurden Blenden kurz vor dem Spiegel innerhalb des Littrow-Pulsformers eingeführt.

Anhand der Messdaten wird deutlich, dass das Auflösungsvermögen in diesem Spektralbereich bei etwa 0.27 nm liegt. Entsprechend liegt die maximale Abweichung der Halbwertsbreiten bei 0.54 nm.

Zur Berechnung der Pulsdauer wird zunächst das Zeit-Bandbreitenprodukt (ZBP) benötigt. Für den ursprünglichen Puls mit einer Halbwertsbreite von  $3.3 \pm 0.54$  nm und unter Annahme einer Pulsdauer von 50 fs ergibt sich ein ZBP von 0.588 für den spektral breiteren und von 0.421 für den spektral schmalen Puls. Ohne Berücksichtigung der Ungenauigkeit der FWHM-Bestimmung, ergibt sich ein ZBP von 0.505. Die Berechnung des ZBP erfolgt nicht direkt über  $\text{FWHM}_\lambda$  der Pulse, sondern über die konkreten Frequenzen der Wellenlängen bei der Hälfte der Maximalintensität. Auf diese Wellenlängen wird auch die Abweichung von bis zu 0.27 nm angewandt. Der Übersichtlichkeit halber wird an dieser Stelle die Pulsdauer allerdings im Bezug auf die Halbwertsbreite diskutiert. Tabelle 3.6 zeigt die Halbwertsbreiten, die durch die limitierte Auflösung des Spektrometers resultierenden Abweichungen in der Pulsdauer  $\Delta\tau$  wie auch



die Pulsdauer  $\tau$ , wenn nur die Halbwertsbreite ohne Fehler angenommen wird. Für den ursprünglichen Puls, wird unabhängig von dem Fehler der Halbwertsbreite eine Pulsdauer von 50 fs angenommen.

**Tabelle 3.6:** Berechnete Pulsdauer aus den Halbwertsbreiten der Laserpulse mit einem konstanten Zeit-Bandbreiten Produkt von 0.505.

<b>FWHM<sub><math>\lambda</math></sub> / nm</b>	<b><math>\tau</math> / fs</b>	<b><math>\Delta\tau</math> / fs</b>
3.3 $\pm$ 0.54	50	50
3.1 $\pm$ 0.54	52	44.8 - 63.7
2.7 $\pm$ 0.54	62.7	51.9 – 79.1
1.7 $\pm$ 0.54	98.3	74.1 – 145.5
1.1 $\pm$ 0.54	148.2	99.5 - 291

Vor allem für die Laserpulse mit deutlich eingegtem Spektrum werden große Fehlerbereiche in der Pulsdauer erhalten. Es wurde auch versucht über eine Korrelation (auch crosscorrelation) der Fundamental-Laserpulse mit den Laserpulsen bei 311 nm die berechneten Pulsdauern experimentell zu bestätigen. Dafür wurde der Strahlengang, welcher der Laserpuls im UV zusätzlich zurücklegt, mit 5464 mm bestimmt. Nach Aufbau der gleichen Wegstrecke und Erstellung eines verschiebbaren Retroreflektors für den vom Verstärkersystem emittierten Laserpuls bei 810 nm wurde dieser zusammen mit dem Laserpuls mit einer Zentralwellenlänge von 311 nm räumlich überlagert und in den Autokorrelator eingekoppelt. Allerdings konnte kein Signal im Autokorrelator erhalten werden, was wahrscheinlich durch eine fehlende zeitliche Überlagerung der Pulse bedingt wird.

Interessant ist außerdem festzustellen, dass die Laserpulse im UV-Spektralbereich eine wesentlich geringere spektrale Halbwertsbreite zeigen, als die Laserpulse im NIR-Spektralbereich. Diese Beobachtung bezieht sich allerdings nur auf die Wellenlängenskala. Werden die Laserpulse in der Frequenzskala betrachtet, zeigt sich, dass die Halbwertsbreite unabhängig von der Zentralfrequenz ist.

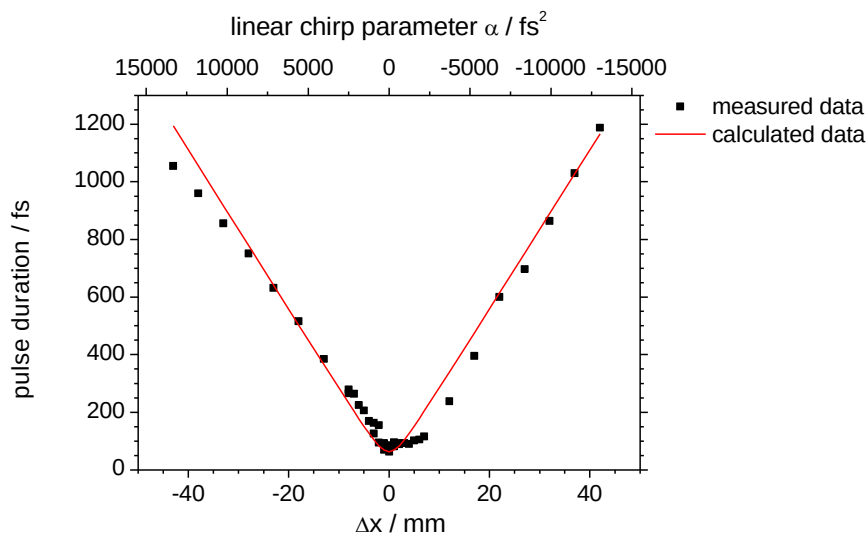
Bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm standen zur Charakterisierung sowohl der Autokorrelator als auch das GRENOUILLE zur Verfügung. Es wurde ein Littrow-Pulsformer



mit folgenden Charakteristika aufgebaut:

- Brennweite von 30 cm
- Gitterkonstante des Reflexionsgitters von  $1/600\text{ mm}$
- $r_0 = 60^\circ$

Anschließend wurde durch Autokorrelation die Pulsdauer als Funktion der Verschiebung des Gitters aus der Fokalebene heraus bestimmt, was in Abbildung 48 dargestellt ist. Als rote Linie ist die theoretisch zu erwartende Pulsdauer als Funktion des linearen Chirpparameters  $\alpha$  aufgetragen. Der Chirpparameter wurde, wie in den Experimenten im UV Spektralbereich, anhand des Aufbaus des Littrow-Pulsformers nach Gleichung (76) berechnet.



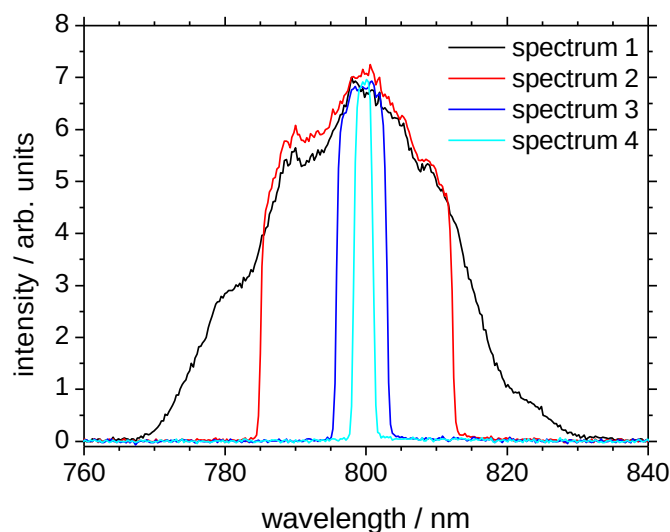
**Abbildung 48:** Gemessene Pulsdauern für einen Littrow-Pulsformer bei 810 nm als Funktion der relativen Verschiebung des Gitters aus der Fokalebene der Linse. Die rote Linie zeigt den theoretischen Verlauf der Pulsdauer als Funktion des linearen Chirpparameters  $\alpha$ , welcher auf der oberen Abszissenachse aufgetragen ist.

Es ist eine gute Übereinstimmung der gemessenen und der theoretisch zu erwartenden Pulsdauer erkennbar. Lediglich für Verschiebungen von -10 – 10 mm und unterhalb von -35 mm ist eine Abweichung von dem theoretischen und experimentellen Daten zu erkennen. Die Abweichungen für kleine Verschiebungen und damit kleiner linearer Chirpparameter ist wahrscheinlich auf Chirpbeiträge höherer Ordnung zurückzuführen. Für



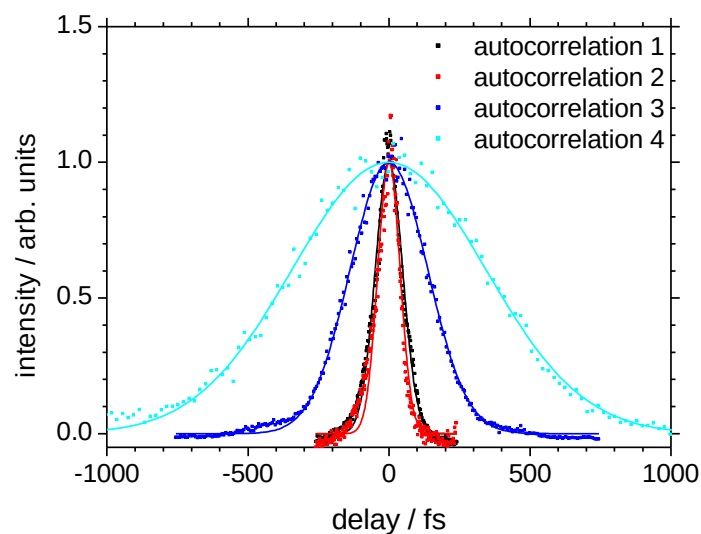
sehr große  $\Delta x$  machen sich eventuell nicht-ideale Ausrichtungen des Pulsformers bemerkbar, da die Richtung der Verschiebung nicht exakt entlang des Strahlengangs liegen könnte. Allerdings wäre zu erwarten, dass diese Abweichungen sowohl für negative als auch positive  $\Delta x$  bzw.  $\alpha$  deutlich werden.

Auch eine Pulsdauermanipulation durch spektrale Einengung wurde bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm durchgeführt. In Abbildung 49 sind vier Spektren dargestellt, welche sich in ihrer spektrale Breite unterscheiden. In Abbildung 50 sind die entsprechenden Autokorrelationsfunktionen dargestellt.



**Abbildung 49:** Spektren von verstärkten Laserpulsen mit unterschiedlich stark eingegter spektraler Halbwertsbreite. Die dazu gehörigen Autokorrelationsfunktionen sind in Abbildung 50 gezeigt.

Vergleicht man die schwarze und die rote Kurve in Abbildung 49, so wird deutlich, dass sich die Spektren zwar deutlich für kleine Intensitäten unterscheiden, jedoch die Halbwertsbreite beider nahezu identisch ist. Daher ist für beide Spektren nur ein geringer Unterschied in der Pulsdauer zu erwarten, was anhand der entsprechenden Autokorrelationen (schwarz und rot) in Abbildung 50 bestätigt wird. Für die Laserpulse mit deutlich verringerter spektraler Halbwertsbreite (blaue und cyane Kurve) werden größere Pulsdauern gemessen.



**Abbildung 50:** Gemessene Datenpunkte und angepasste Autokorrelationsfunktionen (Linien) der Laserpulse mit den Spektren aus Abbildung 49.

Die spektrale Halbwertsbreite, die Pulsdauern sowie das Zeit-Bandbreitenprodukt der in Abbildung 49 und Abbildung 50 charakterisierten Laserpulse sind in Tabelle 3.7 angegeben und grau hinterlegt.

**Tabelle 3.7:** Die spektrale Halbwertsbreite  $\text{FWHM}_\lambda$ , die Pulsdauer sowie das entsprechende Zeit-Bandbreitenprodukt. Grau hinterlegt sind die hier dargestellten Autokorrelationsmessungen, während die nicht-hinterlegten Pulsdauern durch Messungen mit dem GRENOUILLE erhalten wurden.

<b><math>\text{FWHM}_\lambda</math> / nm</b>	<b>Pulsdauer / fs</b>	<b>ZBP</b>
29.30	79.8	1.098
26.65	63.6	0.797
7.20	228.3	0.770
2.68	567.9	0.714
23.7	73.6	0.774
20.5	86.3	0.789
13.0	116.7	0.682
6.3	195.3	0.559
3.9	249.0	0.439

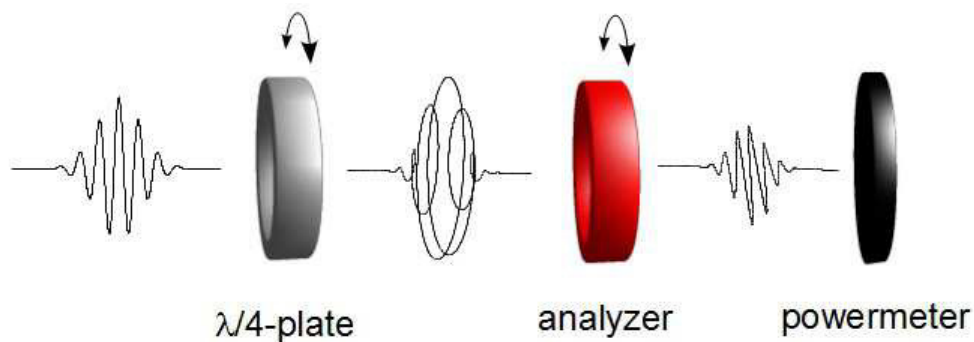


Weiterhin sind die Ergebnisse zusätzlicher Experimente angegeben, deren zeitliche und spektrale Charakterisierung im Detail nicht dargestellt wird. Anhand der berechneten Werte zeigt sich, dass das Zeit-Bandbreitenprodukt nahezu konstant bleibt. Im Mittel beträgt  $ZBP = 0.736 \pm 0.171$ . Die vorgestellten Daten zeigen, dass sich die Pulsdauer bei konstantem ZBP durch Variation der spektralen Halbwertsbreite beeinflussen lässt und aus der Halbwertsbreite berechnet werden kann.

### 3.3.3 Änderung und Charakterisierung des Polarisationszustandes

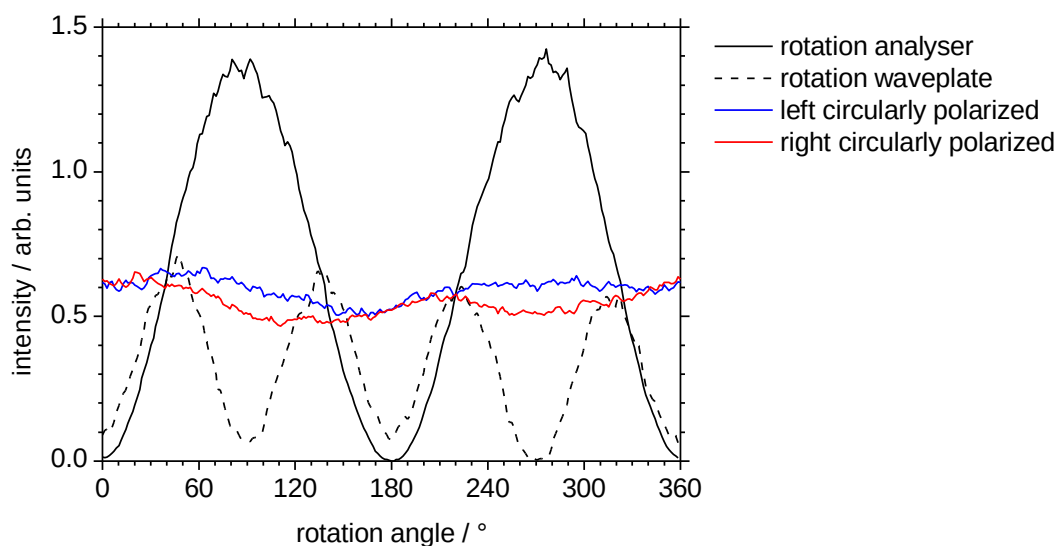
Sowohl die Erzeugung von zirkular polarisierter Laserstrahlung als auch deren Charakterisierung wurde über optische Komponenten durchgeführt, welche durch Schrittmotoren ST4018L1606 und ST4018L1206-A der Firma NANOtec elektronisch rotiert werden konnten. Die Ansteuerung der Motoren erfolgte über eine PCI Karte (SMC PCI 2 Achs Microstep Controller) der Firma ITK mittels *LabView*. Zur Konfiguration der PCI Karte wurde das Programm *WinPos* verwendet.

Die Ausrichtung der Komponenten sowie die Charakterisierung des Polarisationszustandes der Laserpulse wurde in einem Aufbau realisiert, wie er in Abbildung 51 schematisch dargestellt ist. Der zunächst linear polarisierte Laserpuls wird durch das  $\lambda/4$ -Plättchen elliptisch polarisiert. Der anschließende Analysator transmittiert nur eine Teilwelle des elliptischen Lichtfeldes, dessen Intensität durch ein Powermeter bestimmt werden kann. Über das Programm *RotateWPnP03.vi* wurden vom Rotationswinkel der Optiken abhängige Intensitätsverläufe bestimmt. Der Rotationswinkel konnte durch eine zusätzlich angebrachte Skala optisch überprüft werden.



**Abbildung 51:** Aufbau der Charakterisierung des Polarisationszustandes der Laserpulse. Durch das  $\lambda/4$ -Plättchen wird elliptisch polarisierte Strahlung erzeugt, von der höchstens die halbe der Intensität vom Analysator transmittiert und vom Powermeter detektiert werden kann.

In Abbildung 52 werden exemplarisch Messungen zur Ausrichtung der Optiken und der Polarisationszustandsbestimmung dargestellt. Zur Ausrichtung der Optiken wurde zunächst nur der Analysator eingesetzt und dessen Transmission als Funktion des Rotationswinkels bestimmt.



**Abbildung 52:** Intensität als Funktion des Rotationswinkels der entsprechenden Optiken. Zunächst wird der Polarisator ausgerichtet (schwarze Linie), und anschließend bei gekreuztem Polarisator das  $\lambda/4$ -Plättchen (schwarze, gestrichelte Linie). Zur Analyse der Polarisationszustandes wird das  $\lambda/4$ -Plättchen zur Erzeugung von links- oder rechts zirkular polarisiertem Licht ausgerichtet und der Polarisator rotiert (blaue und rote Linie).

Es wird eine  $\sin^2$  Funktion erhalten, wobei eine zur Laserpolarisation parallele



Ausrichtung des Analysators maximale Intensität erhalten wird. Ist der Analysator ausgerichtet, kann die Ausrichtung des  $\lambda/4$ -Plättchen bestimmt werden, für welche ein möglichst hoher Anteil zirkular polarisierter Strahlung resultiert. Dazu wird bei einem orthogonal zur Laserpolarisation ausgerichteten Analysator das Wellenlängenplättchen rotiert. Ist die Transmission durch den Analysator maximal, ist die Ausrichtung des Plättchens korrekt ( $45^\circ$  in Abbildung 52).

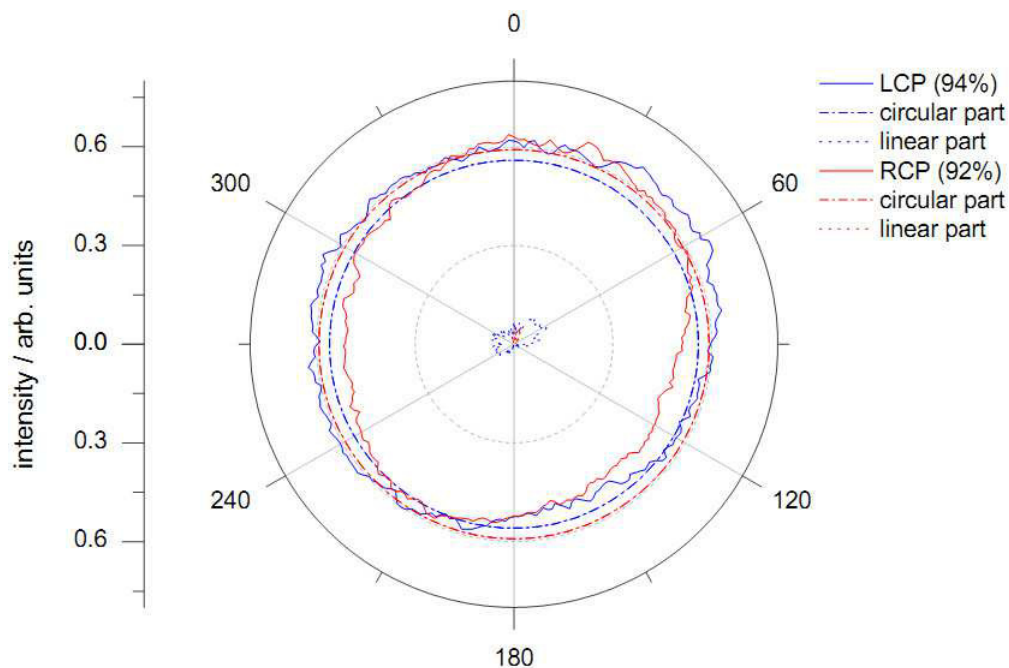
Zur Analyse des Polarisationszustandes, und damit des linearen und zirkularen Anteils des elliptisch polarisierten Lichtfeldes, wird das Plättchen so ausgerichtet, dass ein links- oder rechts-drehendes Lichtfeld resultiert und die Intensität wird als Funktion des Rotationswinkels des Analysators detektiert. Für 100% zirkulare Polarisation ist die Intensität unabhängig von der Analysatorstellung. Unter den experimentellen Bedingungen wurden Lichtfelder erhalten, welche sowohl lineare als auch zirkulare Anteile aufweisen. Der lineare Anteil kann wiederum über eine  $\sin^2$  Funktion bestimmt werden:

$$I_{Pol} = A + B \cdot \sin^2 \left( \frac{2\pi\alpha_{Pol} - \phi_{Pol}}{360^\circ} \right) \quad (80)$$

$I_{Pol}$  Ist die gemessene Intensität,  $\alpha_{Pol}$  der Rotationswinkel,  $A$  die winkelunabhängige Intensität,  $B$  die positive Amplitude sowie  $\phi_{Pol}$  die Phase der Funktion. Berücksichtigt man, dass selbst bei 100% zirkular polarisierter Strahlung maximal die Hälfte der Intensität transmittiert wird kann der Anteil an zirkular polarisierter Strahlung als Verhältnis der zirkularen Intensität und der Gesamtintensität berechnet werden:

$$R_{zir} = \frac{2 \cdot A}{2 \cdot A + B} \quad (81)$$

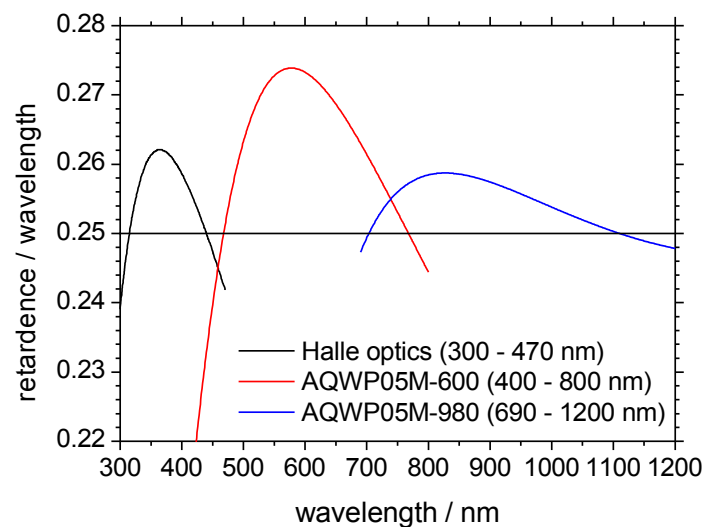
Alle hauptsächlich zirkular polarisierten Lichtfelder werden in der vorliegenden Arbeit der Einfachheit halber nicht als elliptisch polarisiert, sondern als zirkular polarisiert bezeichnet. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 53 die Polarisationszustandsanalysen von links- (LCP) und rechts-zirkular (RCP) polarisierter Strahlung aus Abbildung 52 in einem Polardiagramm dargestellt.



**Abbildung 53:** Intensität links- und rechts-zirkular polarisierter Lichtfelder sowie der reine zirkulare und lineare Anteil als Funktion des Rotationswinkels des Analysators. In Klammern sind die prozentualen Anteile an reiner zirkular polarisierter Strahlung angegeben.

Außerdem sind die reinen zirkularen und reinen linearen Anteil von LCP und RCP dargestellt. Wie zu erwarten sind die reinen zirkularen Anteil unabhängig von der Stellung des Analysators. Der lineare Anteil ist sehr gering und nicht entlang der Laserpolarisationsebene ausgerichtet. Vergleicht man die erhaltenen Polardiagramme mit den theoretisch berechneten Lissajous-Figuren aus Abbildung 9 wird deutlich, dass der lineare Anteil aus einer nicht-idealen Verzögerung des  $\lambda/4$ -Plättchen resultiert. Weiterhin sind in der Legende von Abbildung 53 die nach Gleichung (81) berechneten zirkularen Anteile angegeben.

In Abbildung 54 sind die theoretischen Verzögerungen der verwendeten  $\lambda/4$ -Plättchen dargestellt, wie sie von den Herstellern angegeben werden. Ein Wert von 0.25 Wellenlängen entspricht einer idealen Verzögerung. Da es sich um achromatische Wellenlängenplättchen handelt, ändert sich die Verzögerung in einem, je nach Plättchen optimierten, Wellenlängenbereich nur gering.



**Abbildung 54:** Verzögerung der verwendeten achromatischen  $\lambda/4$ -Plättchen als Funktion der Wellenlänge<sup>84,191</sup>. Ideal wäre eine Verzögerung von 0.25 der Wellenlänge.

Für die in Abbildung 54 dargestellten Werte ist die Abweichung der angegebenen Verzögerungen zum Idealwert für die verwendeten Zentralwellenlängen (vgl. Kapitel 3.3.1) kleiner als 10%.

In Tabelle 3.8 sind die experimentellen zirkularen Anteile für beide Drehrichtungen bei unterschiedlichen Zentralwellenlängen dargestellt. Es werden generell zirkulare Anteile von über 90% erhalten. Lediglich für 540 und 878 nm werden deutlich geringere Werte zwischen etwa 68% und 77% erhalten. Bei 878 nm wurde zunächst das Wellenlängenplättchen AQW05M-600 verwendet, welches für diese Zentralwellenlänge nicht optimal ist. Das Plättchen AQW05M-980 stand zu dem Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung, kann für diese Wellenlänge aber höhere zirkulare Anteile erzeugen. Für die Experimente bei 540 nm werden geringe Anteile erhalten, welche durch eine nicht-ideale lineare Polarisierung des Verstärkersystems hervorgerufen wurde. Dabei konnten sowohl für horizontale wie vertikale Ausrichtungen eines Analysators deutliche Lichtintensitäten detektiert werden. Diese betrugen bis zu 10% der Gesamtintensität. Durch erneute Justage des Verstärkers konnte diese Problematik behoben werden, allerdings wurden anschließend keine weiteren Polarisationsbestimmungen bei 540 nm durchgeführt, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass wesentlich höhere zirkulare Anteile



erhaltenen werden können.

**Tabelle 3.8:** Typische zirkulare Anteile für links- (LCP) und rechts-zirkular polarisiertes (RCP) Licht bei verschiedenen Zentralwellenlängen.

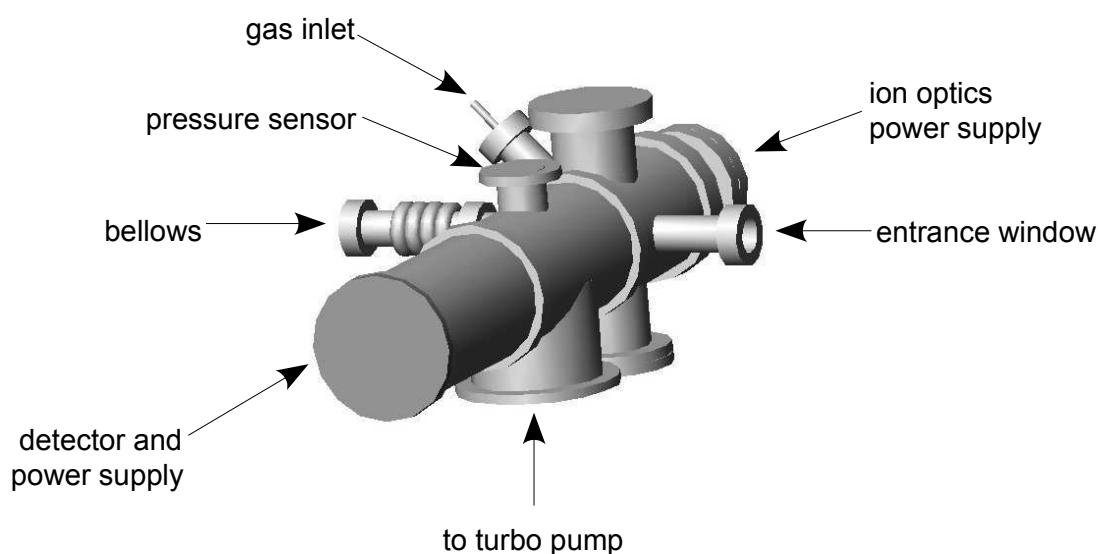
Wellenlänge /nm	LCP / %	RCP / %	$\lambda/4$ -Plättchen
311	96 $\pm$ 2	91	Halle
540	74.1	67.9	AQW05M-600
600	96.4	96.5	AQW05M-600
770	93.9	92.8	AQW05M-600
810	92.8 $\pm$ 5.3	89.3 $\pm$ 2.7	AQW05M-600 und AQW05M-980
878	76.9 $\pm$ 4.8	71.5 $\pm$ 10.3	AQW05M-600
878	91.4	85.8	AQW05M-980

Weiterhin ist zu erwähnen, dass für Zentralwellenlängen von 810 nm das Plättchen AQWP05M-600 generell höhere zirkulare Anteile erzeugte, als AQWP05M-980. Diese Abweichungen sind aber geringer als die Schwankungen einzelner Messungen untereinander <sup>149</sup>, weswegen in Tabelle 3.8 beide Wellenlängenplättchen zusammen betrachtet werden. Entscheidend für die Messungen des Circular dichroismus in Ionenausbeuten ist, neben dem ausreichend hohen Anteil an zirkular polarisierter Strahlung, der geringe Unterschied der zirkularen Anteile für links- und rechts-zirkular polarisierte Strahlung. Diese Unterschiede liegen im einstelligen Prozentbereich und sind generell geringer als die statistischen Abweichungen der Werte untereinander. Der Einfluss dieser Thematik auf die Genauigkeit der durchgeführten Messungen des CD in Ionenausbeuten wird im Detail in Kapitel 3.5 diskutiert.



### 3.4 Die Vakuumapparatur und das Flugzeitmassenspektrometer

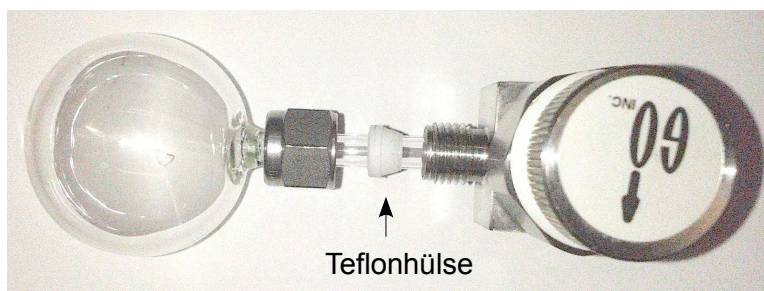
Die Ionisation der chemischen Substanzen und deren Detektion fand in einem Flugzeitmassenspektrometer statt, welches in einer Vakuumkammer eingebaut ist. Die technischen und elektrischen Details beider werden in diesem Kapitel beschrieben. Einen ersten Überblick über die verwendeten Komponenten bietet Abbildung 55, welche eine schematische Zeichnung der Vakuumapparatur zeigt.



**Abbildung 55:** Schematische Darstellung der Vakuumkammer mit Beschriftung wesentlicher Komponenten des apparativen Aufbaus.

Zunächst werden über eine Gasleitung (gas inlet) die zu untersuchenden Spezies effusiv in die Kammer geleitet. Die Gasleitung besteht aus Ventilen und 6 mm dicken Stahlleitungen. Die Partialdrücke dieser Substanzen können über Dosierventile eingestellt werden. Dafür wurden bei den Chiralitätsanalysen von 3-Methylcyclopentanon Nadelventile der Firma HOKE und HAM-LET verwendet. An jedem Nadelventil wurden Absperrventile angebracht, an denen Glaskolben angebracht werden, welche die Reinsubstanzen enthielten. Problematisch ist die Anbringung der spröden Glaskolben an die Stahlfassungen der Ventile und Rohre. Dafür wurden die Edelstahlhülsen, welche der Verbindung von Ventilen und Stahlleitungen dienen, aus Teflon angefertigt. In Abbildung 56 ist die Verbindung eines Glaskolbens an das Absperrventil mit Teflonhülse und

Gewindemutter zu sehen. Die Mutter drückt die Teflonhülse an das Absperrventil und dichtet so das System ab.



**Abbildung 56:** Verbindung des Glaskolbens zum Absperrventil über eine Teflonhülse und die Gewindemutter.

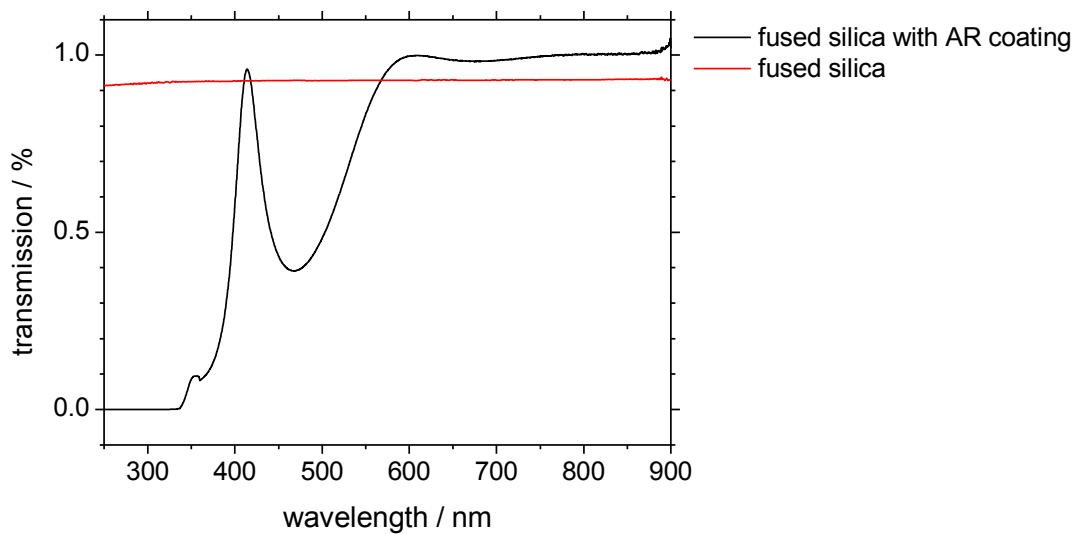
Damit lassen sich Drücke im Bereich von  $<10^{-6}$  mbar erreichen, was den Drücken innerhalb der evakuierten Apparatur entspricht.

Für die Experimente mit sehr flüchtigen Substanzen wie Propylenoxid und Oxiran reicht die Dosierbarkeit der Nadelventile nicht aus, weshalb zwei Metallventile der Firma BALZERS eingebaut wurden. Diese Ventile können auch in sehr geringen Druckbereichen Gasflüsse einstellen und erlauben eine Variation der Partialdrücke der Substanzen. Die Drücke innerhalb der Vakuumapparatur wurden mit einer Compact Cold Cathode Gauge IKR251 der Firma PFEIFFER gemessen. Typische Drücke waren  $9.6 \cdot 10^{-7}$  mbar für die evakuierte, und  $6 - 70 \cdot 10^{-6}$  mbar für die mit Substanzen gefüllte Apparatur. Eine Turbomolekularpumpe vom Typ IPU 330 (Saugvermögen 330 l/s) der Firma PFEIFFER wurde zur Hochvakuumherzeugung genutzt. Das Vorvakuum wurde über eine Ölpumpe der Firma ALCATEL hergestellt und mit einem Drucksensor vom Typ Ionivac der Firma LEYBOLD VAKUUM vermessen (typischerweise  $2.4 \cdot 10^{-2}$  mbar).

Über ein Fenster wurde der Laserstrahl in die Vakuumapparatur geleitet und mit Hilfe eines Hohlspiegels in die Mitte des Flugzeitmassenspektrometers fokussiert. Als Fokusedurchmesser werden  $40 \mu\text{m}$  angenommen, vergleichbar mit anderen Experimenten z. B. 150. Die Brennweite des Spiegels betrug 75 mm und seine Ausrichtung konnte über einen Faltenbalg (bellows, Abbildung 55) angepasst werden. Abbildung 57 zeigt die Transmissionsspektren der verwendeten Fenster. Für den Großteil der Experimente wurde ein Quarzglasfenster der Dicke 1 mm verwendet. Für die Experimente mit Phenylethylenoxid und Phenylpropylenoxid sowie teilweise mit Propylenoxid wurde

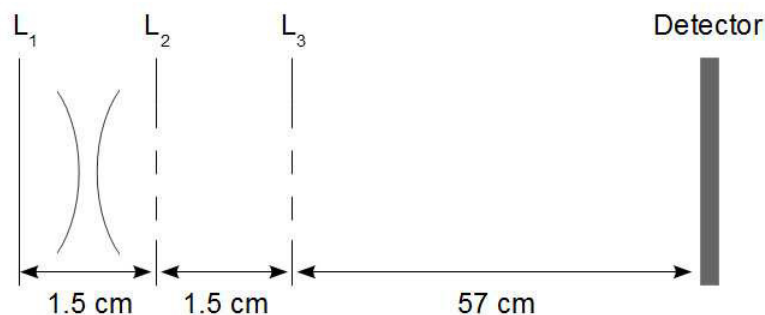


hingegen ein Fenster verwendet, welches eine Antireflexionsbeschichtung (AR), eine geringe GDD und eine höhere Transmission in diesem Spektralbereich zeigt.



**Abbildung 57:** Transmissionskurven der verwendeten Eintrittsfenster. Für Experimente im UV/VIS-Spektralbereich wurde ein Silikatfenster verwendet. Für die Experimente mit Phenylethylenoxid, Phenylpropylenoxid und teilweise Propylenoxid wurde das Fenster mit AR (anti refelective) Beschichtung verwendet. Dieses Fenster weist außerdem eine sehr geringe GDD auf.

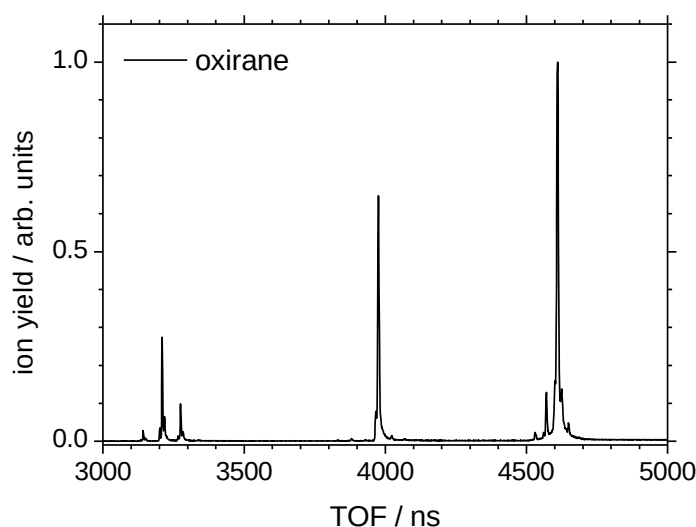
Innerhalb der Vakuumkammer ist das Flugzeitmassenspektrometer aufgebaut. In der Mitte und orthogonal zur Ausrichtung des Spektrometers liegt der Laserfokus. Die erzeugten Ionen werden durch elektrostatische Linsen beschleunigt und am Detektor quantifiziert. Die Potentiale (bis zu 2.5 kV) für die Linsen und den Detektor stellen von der Elektronikwerkstatt gebaute Spannungsversorgungen bereit.



**Abbildung 58:** Aufbau und Ausmaße des verwendenden Flugzeitmassenspektrometers.



Abbildung 58 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers und die Abstände der einzelnen Komponenten zueinander. In den Experimenten wurden folgenden Potentiale für die Linsen eingestellt:  $L_1 = 2500$  V,  $L_2 = 1500$  V und  $L_3 = 0$  V. Das Spannungsverhältnis  $L_1/L_2$  beträgt 1.666, und ist damit größer als die Raumfokusbedingungen, welche theoretisch berechnet ( $1.176^{151}$ ) und experimentell (1.628) bestimmt wurden. Allerdings führt ein kleineres Verhältnis  $L_1/L_2$  zu einer kleineren Beschleunigung der Ionen und damit zu einer Diskriminierung von Ionen mit höherer kinetischer Energie. Diese erreichen nicht mehr den Detektor und die Anzahl der gemessenen Ionen sinkt. Da für die Chiralitätsanalyse vor allem die Ionenausbeute, also das über die Flugzeit integrierte Ionensignal, die entscheidende Messgröße darstellt, wurde das Spannungsverhältnis  $L_1/L_2$  größer gewählt, damit auch für geringe Laserpulsenergien oder lange Laserpulse (bis 1 ps) ein messbares Ionensignal erhalten wird. In Abbildung 59 ist ein TOF-Spektrum von Oxiran dargestellt. Kleinere und größere Flugzeiten zeigen keine weiteren Signale und werden nicht gezeigt.



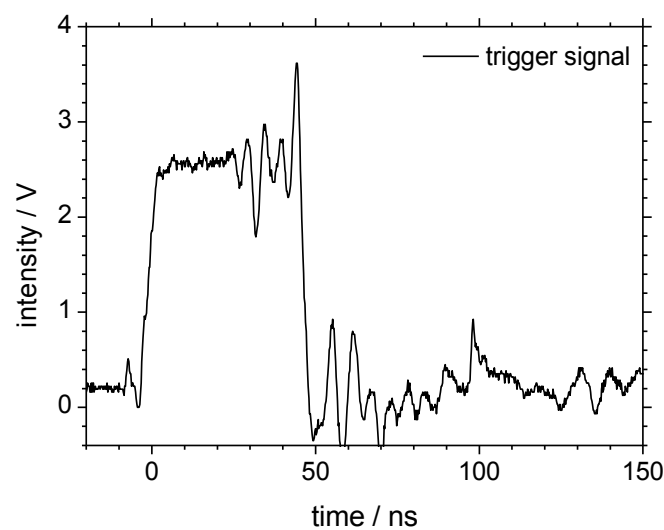
**Abbildung 59:** Flugzeitmassenspektrum von Oxiran bei einer Laserenergie von 20  $\mu$ J, einer Pulsdauer von 48 fs sowie einem Druck von  $70 \cdot 10^{-6}$  mbar.

Zur Umrechnung der Flugzeiten in die Masse-zu Ladungsverhältnisse wird eine parabelförmige Anpassung verwendet, welche die Parameter  $P_1$  und  $P_2$  verwendet:

$$m/z = P_1 (TOF - P_2)^2 \quad (82)$$



$P_1$  gibt die Stauchung der Parabel wieder und korreliert mit dem Spannungsverhältnis der elektrostatischen Linsen  $L_1/L_2$ .  $P_2$  lässt einen zeitlichen Versatz zwischen dem Start der Messung und dem Ionisationszeitpunkt zu. Während der Ionisationszeitpunkt vom aufgebauten Strahlengang und der Laserjustage abhängt (vgl. Kapitel 3.1) wird der Startpunkt der Messung von einem Trigger-Signal bestimmt. Dieses Signal (OUT 2) ist in Abbildung 60 dargestellt und wird von dem im Lasersystem verwendeten Pulspicker an das Oszilloskop ausgegeben. Im Vergleich mit Abbildung 27 sind Oszillationen erkennbar, welche aus der Überlagerung der OUT 1 und OUT 2 Signale entstehen.

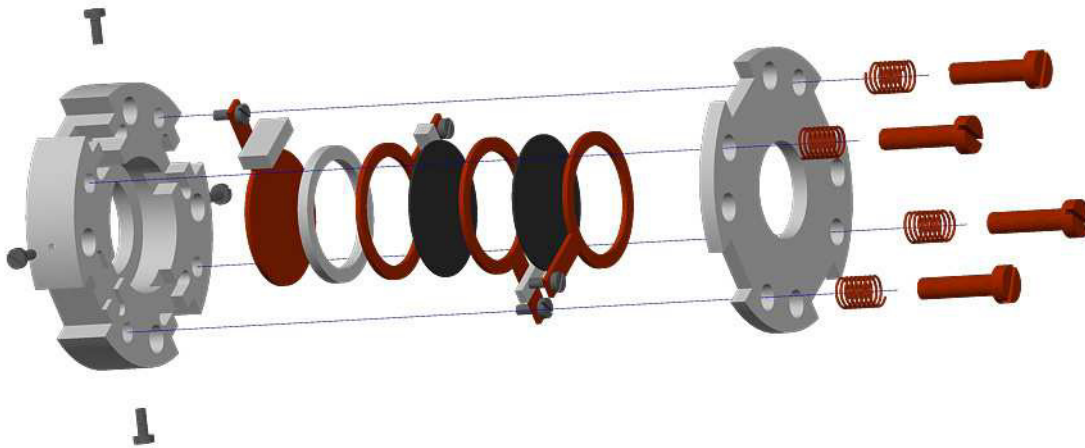


**Abbildung 60:** Elektronisches Signal zum Auslösen einer Flugzeitmessung, wie es vom Oszilloskop detektiert wird. Die Oszillationen werden durch Überlagerung der OUT 1 und OUT 2 des Pulspickers erzeugt.

Das Oszilloskop WaveRunner 62Xi (600 MHz, 10 Giga Samples) der Firma LECROY startet die Flugzeitmessung sobald der Schwellwert von 1.5 V überstiegen ist. Dabei gibt es eine zeitliche Verzögerung des Trigger-Signals zu dem in der Kammer ankommendem Laserpuls von etwa 120 ns <sup>151</sup>.

Detektiert werden die Ionen von Mikrokanalplatten mit einem Durchmesser von 25 mm mit Chevronanordnung. An der von den Ionen getroffene Mikrokanalplatte (MCP) liegt ein Potential von -2000 V an. Trifft ein Ion auf diese Platte werden Sekundärelektronen freigesetzt, welche zur nächsten MCP beschleunigt werden. Hinter der zweiten Platte ist

ein Kollektor, welcher die freiwerdenden Elektronen aufnimmt. Dieser bestand zu Beginn dieser Arbeit aus einer Kupferplatte, welche den gleichen Durchmesser aufweist wie die MCP. Der vollständige Aufbau des Detektors mit MCP, Ringelektroden, Kollektorplatte und Halterung ist in Abbildung 61 dargestellt.



**Abbildung 61:** Aufbau des Detektors. Die grauen Bauteile sind aus Teflon gefertigt. Die Federn, Halterungsschrauben, Ringelektroden und die Kollektorplatte sind aus elementarem Kupfer. In schwarz sind die Mikrokanalplatten dargestellt. Erstellt von Andreas Schlimmer.

Die Kollektorplatte gibt die aufgenommenen Elektronen an eine elektronische Schaltung<sup>152</sup> weiter, welche das Messsignal als Spannung an das Oszilloskop ausgibt. Problematisch ist dabei die nicht korrekte Anpassung der Impedanzen von der Kollektorplatte und des BNC-Signalkabels. Weiterhin kommt es bei dem oben beschriebenen Detektor zu einem relativ langsamen Ladungstransport von der Kollektorplatte zum Signalkabel. Das Resultat ist ein deutliches Ansteigen der Grundlinie im Flugzeitmassenspektrum, auch PileUp genannt<sup>55</sup>.

Um diese Problematik zu beheben wurde von Gunter Urbasch, Andreas Schlemmer und Norbert Fromknecht ein Detektor entworfen, welcher sich vor allem durch eine fließende Anpassung der Impedanzen von Kollektorplatte an das BNC-Signalkabel auszeichnet. Dabei ist das Verhältnis des Durchmessers von Abschirmung und der Leitung entscheidend. Im Falle des Signalkabels also die Dicke des elektrischen Leiters und die Dicke der Außenisolation des Kabels. Durch einen konischen Verlauf der Kollektorplatte und der Abschirmung kann die Impedanz an die des BNC-Signalkabels angepasst



werden. In Abbildung 62 ist ein Foto der aus Edelstahl bestehenden konischen Kollektorplatte sowie der konischen Abschirmung zu sehen.



**Abbildung 62:** Foto der konisch zusammenlaufenden Kollektorplatte sowie die den Kollektor umschließende konische Abschirmung.

Durch den konischen Detektor konnte eine schnellere Ladungsweitergabe erreicht werden, und ein Anstieg der Grundlinie in den Flugzeitmassenspektren ist nicht mehr zu beobachten (vgl. z. B. Abbildung 59).

Schließlich wird das Auflösungsvermögen des Flugzeitmassenspektrometers erörtert. Dieses ist definiert als Verhältnis der Masse  $m$  zu der Halbwertsbreite  $\Delta m$  des entsprechenden Signals:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (83)$$

Nimmt man das Mutterionensignal ( $m/z = 44$ ) aus dem entsprechenden Massenspektrum von Abbildung 59 und passt dieses über eine Gauß-Funktion an, erhält man für  $\Delta m$  einen Wert von 0.195. Damit ergibt sich ein Auflösungsvermögen von  $R = 225.63$ . Mit dem vorhandenen Flugzeitmassenspektrometer lassen sich also Ionen mit  $m/z = 225$  noch von Ionen mit  $m/z = 224$  unterscheiden. Sämtliche untersuchte Substanzen weisen Signale unterhalb von  $m/z = 200$  auf und können folglich vom Massenspektrometer ausreichend aufgelöst werden.



### 3.5 Messgenauigkeit

Zur Bestimmung des Circular dichroismus in Ionenausbeuten werden die Ionenausbeuten für links- und rechts-zirkular polarisierte Laserpulse verwendet. Idealerweise werden diese Ausbeuten unter Bedingungen gemessen, welche sich ausschließlich in der Drehrichtung der zirkularen Polarisation unterscheiden. Allerdings werden unter realistischen Bedingungen sowohl systematische wie auch zufällige Abweichungen die Messungen beeinflussen. Im folgenden Kapitel werden diese Fehler und mögliche Techniken zur Minimierung dieser Fehler diskutiert.

Eine systematische Abweichung der CD-Bestimmung über Ionenausbeuten resultiert aus den unterschiedlichen Anteilen zirkularer Strahlung, wie sie in Kapitel 3.3.3 gezeigt werden. Generell wird die Ionisation für linear und zirkular polarisierte Strahlung unterschiedlich effizient ablaufen, daher führt ein Unterschied in den Anteilen zirkularer Strahlung für LCP und RCP zu unterschiedlichen Ionenausbeuten für beide Polarisationsarten und damit zu einem CD in Ionenausbeuten, welcher nicht aus der Chiralität des Analyten resultiert. Folglich führt dieser systematische Fehler auch zu artifiziellen CD-Werten verschieden von null für achirale Substanzen.

Zusätzlich werden die Messungen auch durch Fluktuationen in der Laserpulsenergie, der Teilchenzahldichte im Fokus oder der Pulsform beeinflusst. Der Einfluss dieser zufälligen Abweichungen kann durch ausreichend viele Messungen minimiert werden, weshalb in den vorgestellten Experimenten generell für einen Datenpunkt jeweils 12500 Spektren für LCP und RCP aufgenommenen wurden. Eine höhere Anzahl Spektren (bis zu 20000) erhöht die Genauigkeit der Daten nicht weiter, was durch systematische Variation der Anzahl an Messreihen (Anzahl der Passes, vgl. Kapitel 3.6) bestätigt wurde. Als Problematisch stellt sich vor allem die Schwankung in der Laserpulsenergie heraus, was an einem kurzen Beispiel erläutert werden soll. In einer nicht-linearen MPI ist die Ionenausbeute  $Y$  proportional zur Intensität  $I$  (bzw. Laserpulsenergie) potenziert mit der Anzahl der beteiligten Photonen  $n$ :  $Y \sim I^n$ . Im Rahmen dieser Arbeit wurden CD-Werte in Ionisationsprozessen bestimmt, in welchen bis zu sieben Photonen beteiligt waren. Geht man von einer Intensitätsvariation zwischen 95% und 105% der Ausgangsintensität aus,





so wird bei einem nicht-linearen Prozess siebter Ordnung die Ionenausbeute zwischen 140.7% und 69.8% der ursprünglichen Ausbeute liegen. Ein solcher zufälliger Fehler übersteigt den zu messenden CD in Ionenausbeuten (vgl Kapitel 4) deutlich.

### 3.5.1 Referenzierung

Um die vorgestellten zufälligen und systematischen Fehler zu verringern, bietet sich die Verwendung einer achiralen Referenzsubstanz an. Diese muss per Definition einen CD in Ionenausbeuten von null aufweisen, weswegen ein Wert ungleich null aus dem systematischen Fehler der experimentellen Bedingungen resultiert. Daher kann der CD in Ionenausbeuten des chiralen Analyten um den CD-Wert der Referenz korrigiert werden:

$$\text{CD in Ionenausbeuten}_{\text{Analyt}} - \text{CD in Ionenausbeuten}_{\text{Ref}} = \text{CD in Ionenausbeuten}_{\text{Analyt, kor}} \quad (84)$$

Das Verfahren ist vergleichbar mit der Addition von Tetramethylsilan in der NMR-Spektroskopie, bei der die chemische Verschiebung von Tetramethylsilan gemessen wird und gleich null gesetzt wird. Es ist auch möglich die Ionenausbeuten für LCP  $Y_{LCP}$  und RCP  $Y_{RCP}$  direkt auf die Ionenausbeuten der Referenzsubstanz,  $Y_{LCP, Ref}$  und  $Y_{RCP, Ref}$  zu beziehen<sup>149,153</sup>:

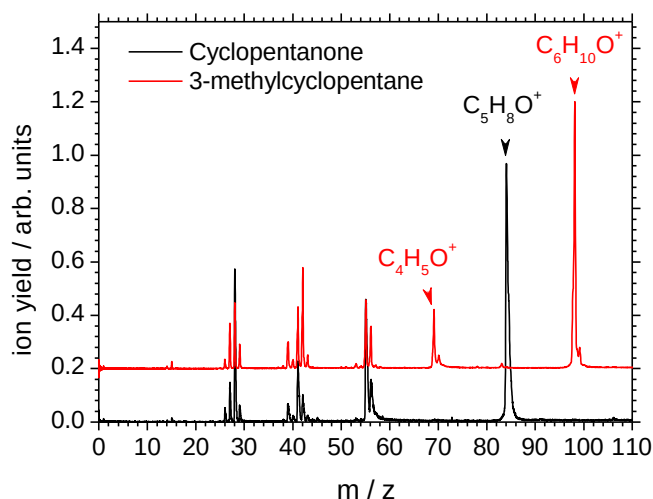
$$\text{CD in Ionenausbeuten} = 2 \cdot \frac{Y_{LCP}/Y_{LCP, Ref} - Y_{RCP}/Y_{RCP, Ref}}{Y_{LCP}/Y_{LCP, Ref} + Y_{RCP}/Y_{RCP, Ref}} \quad (85)$$

Beide Referenzierungsvarianten unterscheiden sich auch für relativ große CD-Werte der Referenzsubstanz ( $\pm 0.2$ ) nur um wenige Prozent<sup>149,153</sup>.

Die Referenzsubstanz wurde wie der chirale Analyt effusiv in die Ionisationskammer eingeleitet. Im Vergleich mit einer direkten Vermischung beider Substanzen im Glaskolben hat dieses Verfahren den Vorteil, dass unterschiedliche Dampfdrücke beider Chemikalien durch die Dosierventile ausgeglichen werden können. Damit die beschriebene Referenzierung der CD-Werte möglich ist, muss die Referenzsubstanz ein eindeutig identifizierbares Signal im TOF-Spektrum zeigen, welches zur Bestimmung des CD in Ionenausbeuten der Referenz verwendet werden kann. In Abbildung 63 und Abbildung 64 sind zur Erläuterung die Massenspektren eines chiralen Analyten und der entsprechenden Referenzsubstanz dargestellt. In Abbildung 63 finden sich die Massenspektren von

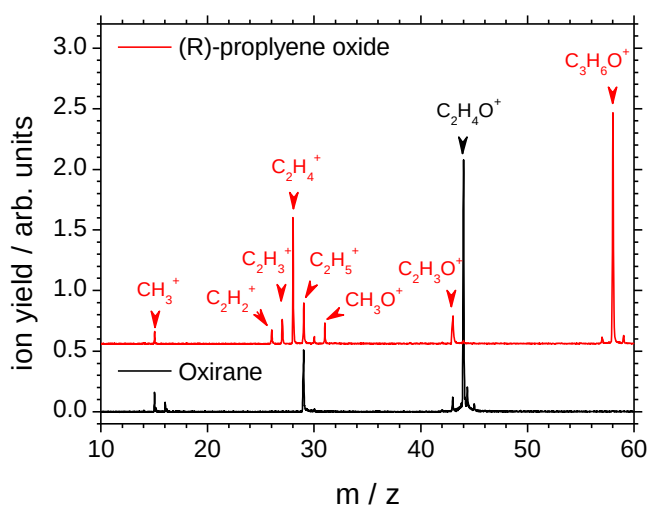


3-Methylcyclopentanon (3-MCP) und Cyclopentanon (CP), während in Abbildung 64 die Spektren von (*R*)-Propylenoxid ((*R*)-PO) und Ethylenoxid (Oxiran, Ox) dargestellt sind. Die Mutterionen von CP bei  $m/z = 84$  und 3-MCP bei  $m/z = 98$  sind identifizierbar und die intensivsten Signale, was typisch ist für Ionisationsprozesse mit fs-Laserpulsen, welche relativ wenige Fragmentationen erzeugen<sup>92,93</sup>. Weiterhin kommt es nicht zu Interferenzen der Mutterionensignale beider Substanzen, was auch für  $m/z = 69$  im 3-MCP Spektrum gilt. Diese Signale können folglich direkt zur Bestimmung und Korrektur eines CD in Ionenausbeuten herangezogen werden. Für kleine  $m/z$  wird für CP und 3-MCP ein sehr ähnliches Fragmentierungsmuster erhalten, weshalb auf die Auswertung von Fragmenten mit  $m/z < 60$  verzichtet wurde.



**Abbildung 63:** Massenspektren von racemischem 3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon bei einer Zentralwellenlänge von 311 nm. Die zur CD-Bestimmung herangezogenen Ionen sind mit Pfeilen und Summenformeln gekennzeichnet.

Ein weiteres Beispiel ist die Referenzierung von (*R*)-PO mit Ox, deren Massenspektren in Abbildung 64 gezeigt sind. Dabei sind wiederum die Mutterionen die intensivsten Signale. Außerdem können mehr Fragmente analysiert werden, als für die Experimente mit 3-MCP und CP. Alle ausgewerteten Signale sind in Abbildung 64 durch Pfeile gekennzeichnet. Die Fragmente für  $m/z = 43$ , 29 und 15 sind außerdem in den Spektren sowohl von (*R*)-PO als auch von Ox zu sehen. Um für diese trotzdem eine sinnvolle Analyse durchzuführen, wurden die Ionenausbeuten von reinem Oxiran in einem separaten Experiment untersucht.

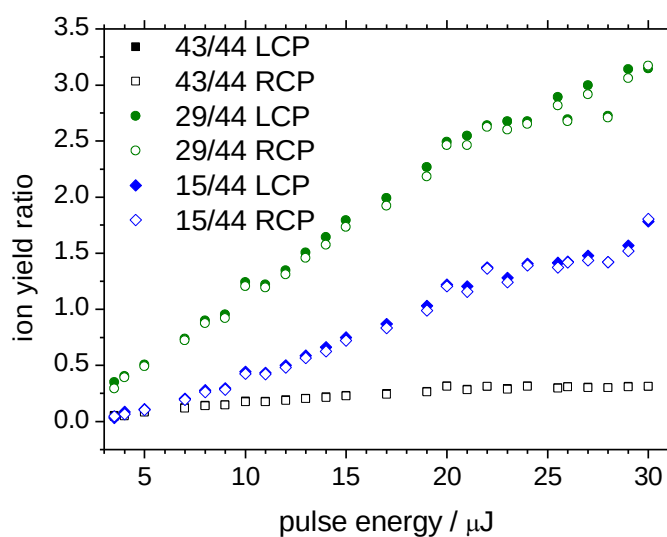


**Abbildung 64:** Massenspektren von (*R*)-Propylenoxid und Oxiran bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm. Die zur CD-Bestimmung herangezogenen Ionen sind mit Pfeilen und Summenformeln gekennzeichnet.

Dabei wurde darauf geachtet, möglichst diejenigen Bedingungen herzustellen, unter denen auch die Chiralitätsanalyse von (*R*)-PO durchgeführt wurde.

Die Ionenausbeuten der Fragmente mit  $m/z = 43$ , 29 und 15 wurden auf die Ionenausbeute des Mutterions mit  $m/z = 44$  bezogen. Abbildung 65 zeigt die Ionenausbeutenverhältnisse sowohl für LCP als auch für RCP als Funktion der Laserpulsenergie bei einer Pulsdauer von 45 fs. Zunächst einmal wird deutlich, dass die Ionenausbeuten der kleineren Fragmente mit steigender Laserpulsenergie ansteigen, was typisch ist für eine Fragmentation, welche nach der Ionisation stattfindet<sup>154</sup>. Auch lassen sich geringe Unterschiede in den Ionenausbeuten für LCP und RCP feststellen, welche aus den oben beschriebenen systematischen Abweichungen resultieren.

Alle Ionenausbeutenverhältnisse steigen mit steigender Pulsenergie an und zeigen die erhöhte Fragmentierung des Oxirans für höhere Pulsenergien. Für das Verhältnis 43/44 scheint der Anstieg geringer auszufallen, jedoch ist die prozentuale Erhöhung der Ionenausbeuten des Fragmentions vergleichbar mit der Ionenausbeute für  $m/z = 29$ . Der höchste Anstieg lässt sich für das  $\text{CH}_3^+$ -Fragmention ( $m/z = 15$ ) beobachten, welches seine Ionenausbeute bezogen auf das Mutterion um den Faktor 38 erhöht.

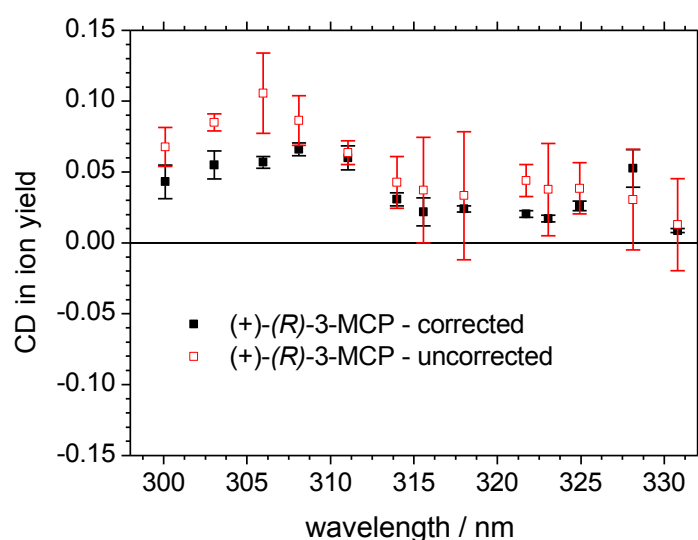


**Abbildung 65:** Verhältnisse der Ionenausbeuten von Fragmenten mit  $m/z = 43$ , 29 und 15 zu der Ionenausbeute des Mutterions ( $m/z = 44$ ) von Oxiran.

Mit Hilfe der in Abbildung 65 dargestellten Verhältnisse ist es möglich, aus den gemessenen Ionenausbeuten des Mutterions von Oxiran auf die Ionenausbeute des entsprechenden Fragmentes zurückzuschließen. Aus der Gesamtintensität eines Signals lässt sich anschließend die Ausbeute herausrechnen, welche ausschließlich von der achiralen Referenz herrührt. Die so erhaltenen korrigierten Ionenausbeuten sollten nur vom chiralen Analyten gebildet sein, und eine Berechnung des CD in Ionenausbeuten erlauben. Es lassen sich also auch Fragmentionen analysieren, welche sowohl vom chiralen Analyten als auch von der Referenz gebildet werden. Dies ist allerdings mit einigem Aufwand verbunden, und setzt voraus, dass die experimentellen Parameter bei der vorangehenden Bestimmung der Ionenausbeutenverhältnisse und der Chiralitätsanalyse identisch sind. Unter idealen Bedingungen sollten sich die Ionenausbeuten für LCP und RCP eines Referenzsignals nicht voneinander unterscheiden. Für solche Bedingungen ist die oben beschriebene zusätzliche Korrektur nicht notwendig, da der Unterschied in den Ionenausbeuten dann ausschließlich von der chiralen Substanz resultiert. Systematischen Abweichung können weiterhin durch die Referenzierung korrigiert werden.

Neben der Eliminierung des systematischen Fehlers reduziert die Verwendung einer Referenzsubstanz die zufälligen Abweichungen. Da sowohl die chirale als auch die

achirale Substanz den Schwankungen in der Pulsform sowie der Laserintensität ausgesetzt sind, kann die Referenzierung diese Schwankungen eindämmen. Dazu muss allerdings das Ionisationsverhalten im Bezug auf die Änderung in den Laserpulspulparametern von chiralem Analyten und achiraler Referenz ähnlich sein. Diese Voraussetzung ist gegeben, wenn das gleiche Chromophor für Analyt und Referenz vorliegt. So konnte gezeigt werden, dass für die Chiralitätsanalyse von 3-Methylcyclopentanon, die Referenz Cyclopentanon (beide mit Carbonylchromophor) besser geeignet ist als die Referenz *para*-Xylol (ohne C=O Chromophor) <sup>55</sup>. Die Korrektur zufälliger Abweichungen ist in Abbildung 66 anhand der CD in Ionenausbeuten von (*R*)-3-MCP mit und ohne Korrektur illustriert.



**Abbildung 66:** Wellenlängenabhängige CD in Ionenausbeuten von (*R*)-3-Methylcyclopentanon ohne und mit Korrektur. Die experimentellen Fehler werden durch die Referenzierung deutlich reduziert <sup>158</sup>.

Es ist zu erkennen, dass die korrigierten CD in Ionenausbeuten geringere zufällige Abweichungen zeigen als die unkorrigierten CD-Werte. Der relative Fehler der unkorrigierten Werte beträgt im Mittel 46%, während die korrigierten Werte einen relativen Fehler von 16% im Mittel aufweisen <sup>101</sup>. Die Unterschiede der Mittelwerte von korrigierten und unkorrigierten Daten in Abbildung 66 zeigen auch die Korrektur der systematischen Abweichung.

Damit reduziert eine erfolgreiche Referenzierung sowohl systematische als auch zufällige



Abweichungen und führt zu CD-Werten von Enantiomeren, welche sich nicht im Betrag sondern nur im Vorzeichen unterscheiden und damit symmetrisch zu einem CD-Wert von null sind. Zur Übersicht sind alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen mit den entsprechenden Referenzsubstanzen in Tabelle 3.9 aufgeführt.

**Tabelle 3.9:** Übersicht der untersuchten chiralen Analyten und der entsprechenden achiralen Referenzsubstanzen.

Chiraler Analyt	Achirale Referenz
(R)- / (S)-3-Methylcyclopentanon	<i>para</i> -Xylol / Cyclopentanon
(R)- / (S)-Propylenoxid	Ethlyenoxid
(R)- / (S)-1-Phenylpropylenoxid	Tetramethyloxirane , d <sup>6</sup> -Benzol
(R)- / (S)-Phenylethylenoxid	Tetramethyloxirane, d <sup>6</sup> -Benzol
(R)- / (S)-Butylenoxid	Ethlyenoxid

### 3.5.2 Experimentelle Umbauten

Weiterhin können die experimentellen Abweichungen durch eine Modifikation des experimentellen Aufbaus reduziert werden. Logé *et al.* haben dazu TOF-Massenspektren aufgenommen, welche zwei unterschiedliche Fokuspunkte und damit Ionisationsorte aufweisen<sup>42,43</sup>. Zunächst wird der Laserstrahl vor Eintritt in das Massenspektrometer durch eine optische Linse fokussiert und tritt anschließend durch ein weiteres Fenster aus der Vakuumkammer aus. Nun wird der Laserstrahl durch eine zweite optische Linse parallelisiert und mit einem Spiegel zurück in die Kammer reflektiert. Dabei fokussiert die zweite Linse den Strahl abermals. Durch Einstellen eines leichten Versatzes beider Fokuspunkte wird ein zweiter Ionisationsort erzeugt. Anhand des Spannungsverhältnisses der Beschleunigungslinsen L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub> des Massenspektrometers (vgl. Kapitel 2.5.1), wird ein genügend großer Versatz in den Flugzeiten der im ersten und im zweiten Fokuspunkt generierten Ionen erzeugt. Aufgrund der Tatsache, dass zirkular polarisiertes Licht die Drehrichtung durch Reflexion ändert, wird so im ersten Fokuspunkt mit einer zirkularen Polarisation ionisiert (z. B. LCP), während im zweiten Fokuspunkt mit der anderen



Drehrichtung ionisiert wird (z. B. RCP). So kann mit dem gleichen Laserpuls die Ionenausbeute für beide Drehrichtungen bestimmt werden, wodurch Unterschiede der Ionenausbeuten durch Intensitätsfluktuationen des Laserpulses eliminiert werden<sup>42,43</sup>. Diese Methode reduziert also den zufälligen Fehler der Messmethode, generiert allerdings durch die Transmission des Strahls durch mehrere Optiken eine systematische Abweichung beider Laserpulse zueinander.

Für fs-Laserpulse würde ein vergleichbarer Umbau wahrscheinlich einen größeren systematischen Fehler erzeugen, da die Laserpulsform durch die Transmission des Laserstrahls durch Optiken beeinflusst wird.



### 3.6 Datenverarbeitung

In diesem Kapitel wird die Struktur der verwendeten Mess- und Analyseprogrammen vorgestellt. Die Programme basieren auf LabVIEW und wurden in ihrer Grundstruktur von Dr. Gunter Urbasch erstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese modifiziert und erweitert. Da dies im Prinzip ein ständiger Prozess ist, werden lediglich die Endversionen und deren wesentliche Bestandteile anhand von Flussdiagrammen dargestellt. Nutzereingaben werden dabei in Ellipsen dargestellt, während Programmabläufe durch rechteckige Felder gekennzeichnet werden.

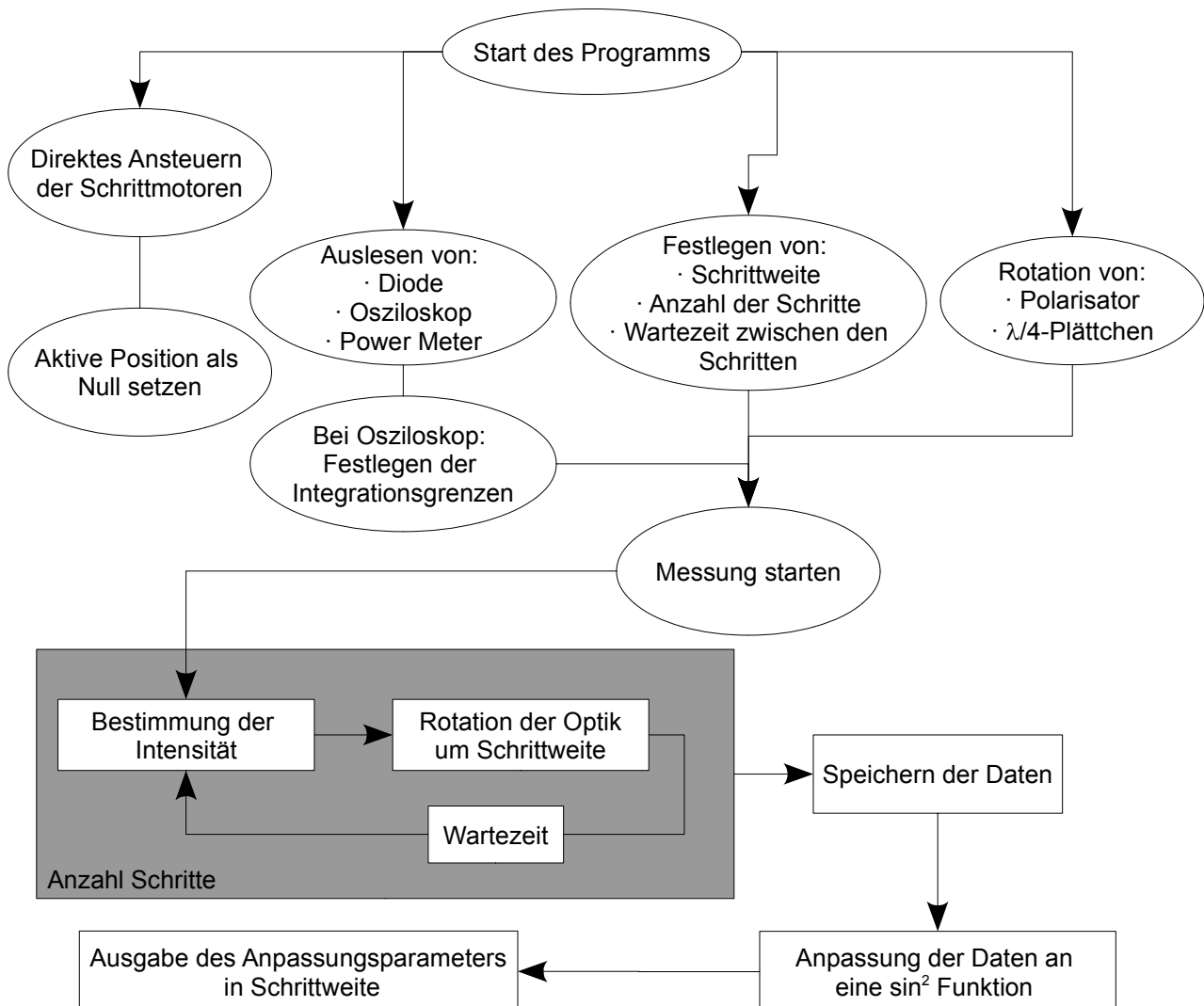
#### Ausrichtung der Polarisationsoptiken

Für die Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht mit hohem zirkularem Anteil ist eine genaue Steuerung der Orientierung des Wellenlängenplättchens notwendig (vgl. Kapitel 3.3.3). Die Ausrichtung der Optiken (Analysator und Wellenlängenplättchen) sowie die Polarisationscharakterisierung wurden mit dem Programm *RotateWPnP03.vi* durchgeführt. Die Grundstruktur des Programms ist in Abbildung 67 dargestellt. Dieses ermöglicht sowohl die direkte Ansteuerung der Schrittmotoren von Analysator und Wellenlängenplättchen wie auch die Aufnahme von Messdaten. Dabei wurden Laserleistungen als Funktion der Stellung des jeweils angesprochenen Schrittmotors bestimmt. Die Laserleistung wurde über einen A/D-Wandler entweder direkt aus dem Powermeter Orion von OPHIR oder über eine Photodiode bestimmt. Außerdem konnte durch Anschließen der Photodiode an das Oszilloskop die entsprechende Datenspur des Oszilloskops ausgelesen und das gemessene Signal integriert werden. Es standen also mehrere Möglichkeiten der Laserleistungsbestimmung zur Verfügung, welche sich in der benötigten Messzeit unterscheiden. Die praktikabelste Messmethode stellte dabei die Messung der Leistung mit dem Powermeter dar. Als Schrittweite wurde  $1.44^\circ$  gewählt. 500 Schritte resultieren folglich in einer Laserleistungsbestimmung über zwei vollständige Rotationen des entsprechenden Motors. Die Wartezeit zwischen zwei Schritten betrug 1 s.





Nach dem Starten wird die Laserintensität als Funktion des Drehwinkels des Schrittmotors aufgenommen und am Ende der Messung werden die Daten in einem anzugebendem Dateipfad gespeichert.



**Abbildung 67:** Vereinfachtes Flussdiagramm des Programms *RotateWPnP03.vi* zur Ausrichtung der Polarisationsoptiken und zur Polarisationscharakterisierung. Grau hinterlegt ist die iterative Bestimmung der Intensität als Funktion der Schrittmotorposition.

Außerdem wird eine  $\sin^2$ -Funktion an die Messdaten angepasst und es wird ein entsprechender Anpassungsparameter ausgegeben, welcher in die direkte Ansteuerung der Schrittmotoren eingegeben werden kann. Dieser Parameter entspricht dem Phasenversatz der  $\sin^2$ -Funktion. Folglich führt eine Drehung um den ausgegebenen Wert entweder zu einer Rotation des Schrittmotors, sodass entweder ein Maximum oder ein



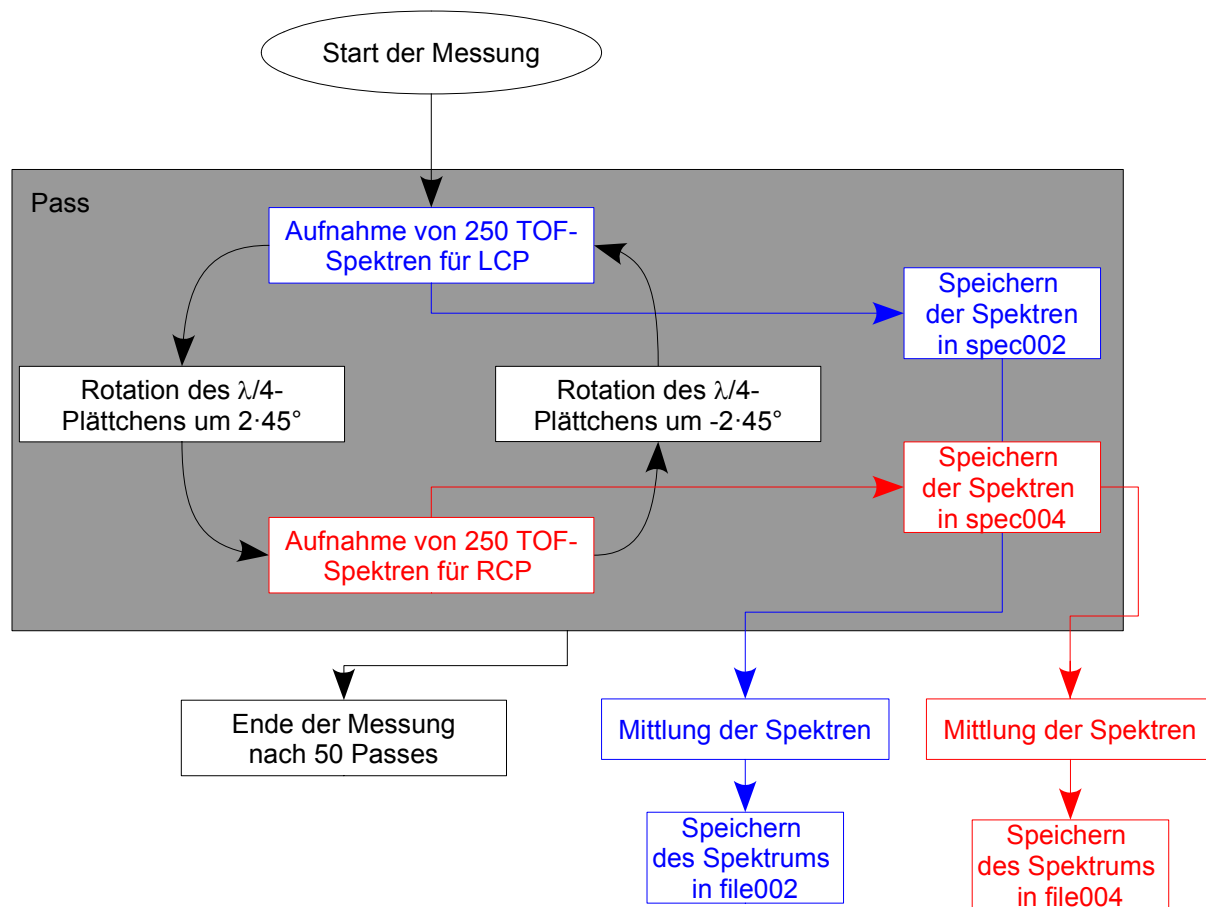
Minimum der gemessenen Intensität angefahren wird. Die momentane Position des aktiven Schrittmotors kann weiterhin gleich null gesetzt werden, was anschließende Messungen erleichtert. So wurde für die Chiralitätsanalysen das Wellenlängenplättchen generell so ausgerichtet, dass links zirkular polarisierte Strahlung für eine Schrittmotorposition von null resultiert.

### Chiralitätsanalyse-Messprogramm

Zur Bestimmung des CD in Ionenausbeuten wurden Massenspektren für LCP und RCP mit dem Programm *CircNLinPolMeas06.vi* aufgenommen, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 68 gezeigt ist.

Generell wurde das  $\lambda/4$ -Wellenlängenplättchen so orientiert, dass zunächst links zirkular polarisiertes Licht für die Ionisation verwendet wird. Ist das der Fall, wird das Messprogramm mit der Aufnahme von 250 Massenspektren für LCP beginnen. Anschließend wird das  $\lambda/4$ -Plättchen um  $2 \cdot 45^\circ$  (zweimal  $45^\circ$ ) gedreht, und 250 Spektren für RCP werden aufgenommen. Nach der Rotation um  $-2 \cdot 45^\circ$  wird die Ausgangsposition erreicht und die Messroutine beginnt von neuem. Ein solcher Messzyklus wird als Pass bezeichnet. Statt der einfachen Rotation um  $90^\circ$  wird  $2 \cdot 45^\circ$  gedreht, da die Schrittmotoren generell kleinere Winkeländerungen verlässlicher ausführen als größere Winkeländerungen. Weiterhin erlaubt diese Art der Rotation auch eine einfache Integration der Aufnahme von Massenspektren mit linear polarisiertem Licht in das Messprogramm.

Schließlich ist zur Art der Positionsänderung der Schrittmotoren zu erwähnen, dass die angefahrne Position immer mit der gleichen Drehrichtung erreicht wird. Um die Anfangsposition des Schrittmotors zu erreichen wird also um einen kleinen Betrag ( $18^\circ$ ) weiter gedreht als nötig, und dann diese zusätzliche Wegstrecke zurückgefahren, was ebenfalls die Reproduzierbarkeit erhöht. Neben der elektronischen Ausgabe der Orientierung der Schrittmotoren, konnte durch eine Winkelskala die Position des Motors manuell überprüft werden.



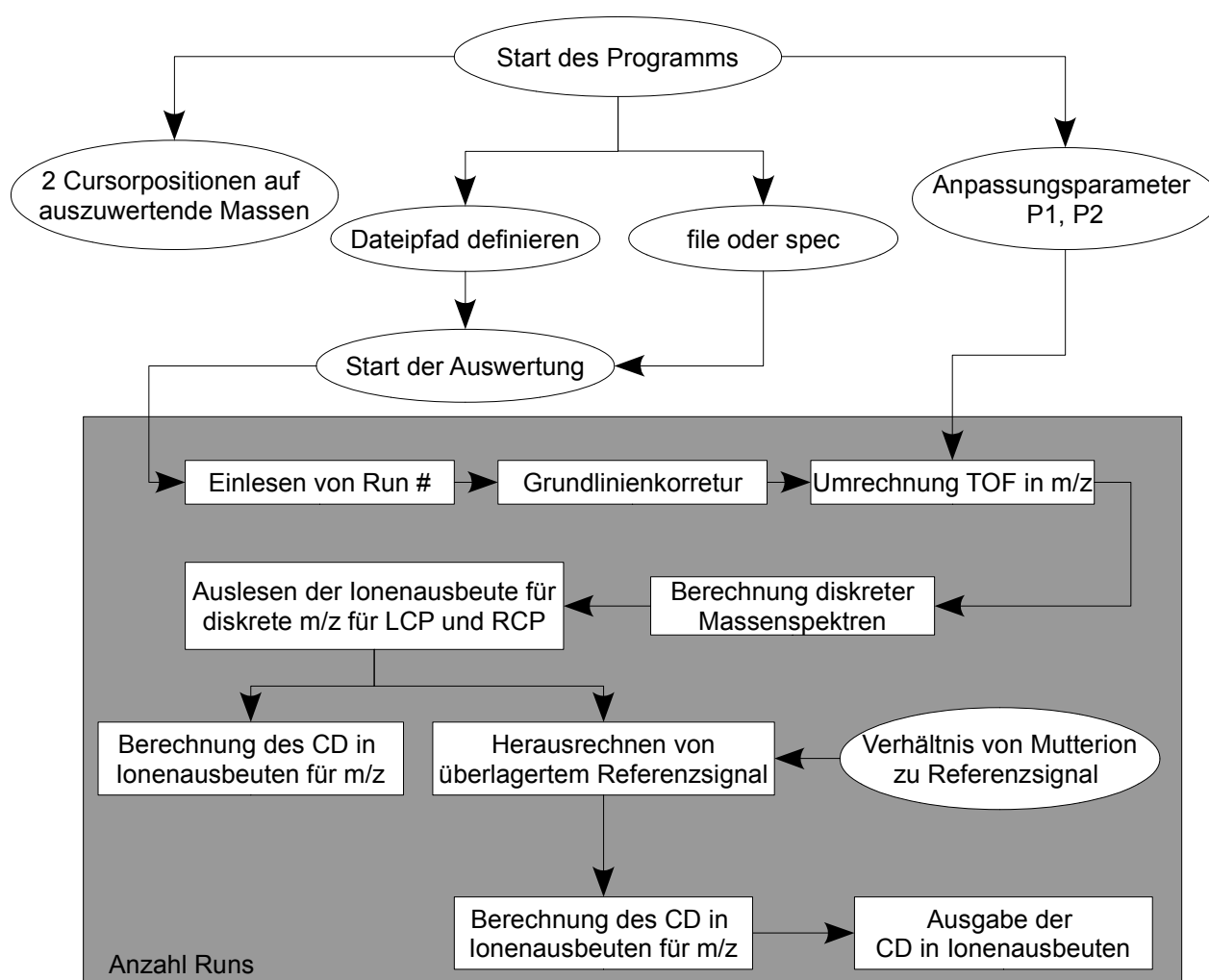
**Abbildung 68:** Schematisches Flussdiagramm des verwendeten Messprogramms *CircNLinPoMeas06.vi*. Zur besseren Übersichtlichkeit ist die Kommunikation mit den verwendeten Geräten nicht gezeigt. Die Messung und Speicherung der TOF-Spektren für RCP ist in rot und für LCP in blau dargestellt. Die Wiederholung des Messablaufes eines Passes ist grau hinterlegt.

Insgesamt wurden für einen Datenpunkt 50 Passes aufgenommen was 12500 Spektren entspricht. Die Unterteilung in jeweils Messeinheiten von lediglich 250 Massenspektren für LCP und RCP, welche dann miteinander verrechnet werden, erlaubt Änderungen der Laserpulsparameter über die Messzeit zu berücksichtigen. Sämtliche aufgenommene Spektren werden in den Dateien spec002 für LCP und spec004 für RCP gespeichert. Nach Beenden der Messung werden die Massenspektren über alle Passes gemittelt und in die Dateien file002 für LCP und file004 für RCP im ASCII-Format gespeichert. Dafür fordert das Messprogramm zur Eingabe eines Ordnerpfades auf, welcher im Rahmen der durchgeführten Experiment die Form Run# hat, wobei # eine Nummer von 01 bis 99 sein kann. Dieses Format ist für die folgende Auswertung der Messdaten erforderlich.



## Analyse- und Auswertungsprogramm

Die Auswertung und Berechnung von CD in Ionenausbeuten wurde mit dem Programm *IonRatioCircStrichDay02\_subtraction.vi* durchgeführt. Die wesentlichen Funktionen des Programms sind anhand eines Flussdiagramms in Abbildung 69 vorgestellt. Vor der eigentlichen Auswertung muss der Dateipfad der einzulesenden Messdaten definiert werden, und ob die spec oder file Dateien für die Analyse verwendet werden sollen.



**Abbildung 69:** Flussdiagramm des Auswertungsprogramms *IonRatioCircStrichDay02\_subtraction.vi*. Der Bereich des Programms, welcher für jeden Run wiederholt wird ist grau hinterlegt.

Zur Umrechnung der Flugzeiten in  $m/z$ -Werte nach Gleichung (82) müssen die Parameter  $P_1$  und  $P_2$  definiert werden. Schließlich müssen die Cursorpositionen auf die



auszuwertenden  $m/z$ -Werte gesetzt werden. Insgesamt stehen vier Cursor zur Verfügung, zwei zur Auswahl der  $m/z$ -Werte und zwei weitere zur Korrektur eines Grundlinienanstiegs (PileUp). Diese Korrekturcursor werden auf einen  $m/z$ -Wert gesetzt, welcher kein Ionensignal zeigt. Durch den Anstieg der Grundlinie kann dieser  $m/z$ -Wert jedoch eine Intensität aufweisen, welche nicht null ist, und das eigentlich auszuwertende  $m/z$  in seiner Intensität durch den Anstieg der Grundlinie verfälschen. Diese Art der zusätzlichen Grundlinienkorrektur für das auszuwertende  $m/z$  ist wurde mit Einsatz des konischen Detektors obsolet und daher nicht in Abbildung 67 dargestellt. Nach dem Starten der Auswertung werden automatisch alle Ordner des Formates Run# mit aufsteigender Nummer eingelesen und analysiert.

Zunächst werden die entsprechenden Daten eingelesen und eine Grundlinienkorrektur durchgeführt. Dabei wird eine Rauschfilterung angewandt wie sie an anderer Stelle beschrieben wird <sup>55</sup>. Anschließend findet eine Umrechnung in die  $m/z$ -Skala statt. Aus diesen Spektren werden diskrete Massenspektren berechnet. Dazu wird die Intensität eines Signals eines diskreten  $m/z$  in den Grenzen  $m/z \pm 0.5$  integriert und die erhaltene Ionenausbeute dem  $m/z$  zugeordnet. Diese Ionenausbeute wird für die gesetzten Cursorpositionen für LCP und RCP ausgelesen und der CD in Ionenausbeuten für das entsprechende  $m/z$  berechnet und ausgegeben. Außerdem besteht die Möglichkeit für Fragmentationensignale, welche sowohl für die achirale Referenz als auch den chiralen Analyten auftreten, eine CD-Bestimmung durchzuführen, bei welcher die Intensität der achiralen Referenz herausgerechnet wird. Dafür kann ein Fragment zu Mutterionen Verhältnis angegeben werden, welches nach Auslesen der Mutterionenausbeute der Referenz die Intensität des Fragmentsignals zurückrechnet und von der ausgelesenen Gesamtintensität abzieht. Somit werden CD in Ionenausbeuten erhalten, welche nur von dem chiralen Analyten erzeugt werden.



### 3.7 Chemikalien

Die untersuchten chiralen und achiralen Substanzen werden in Tabelle 3.10 aufgeführt.

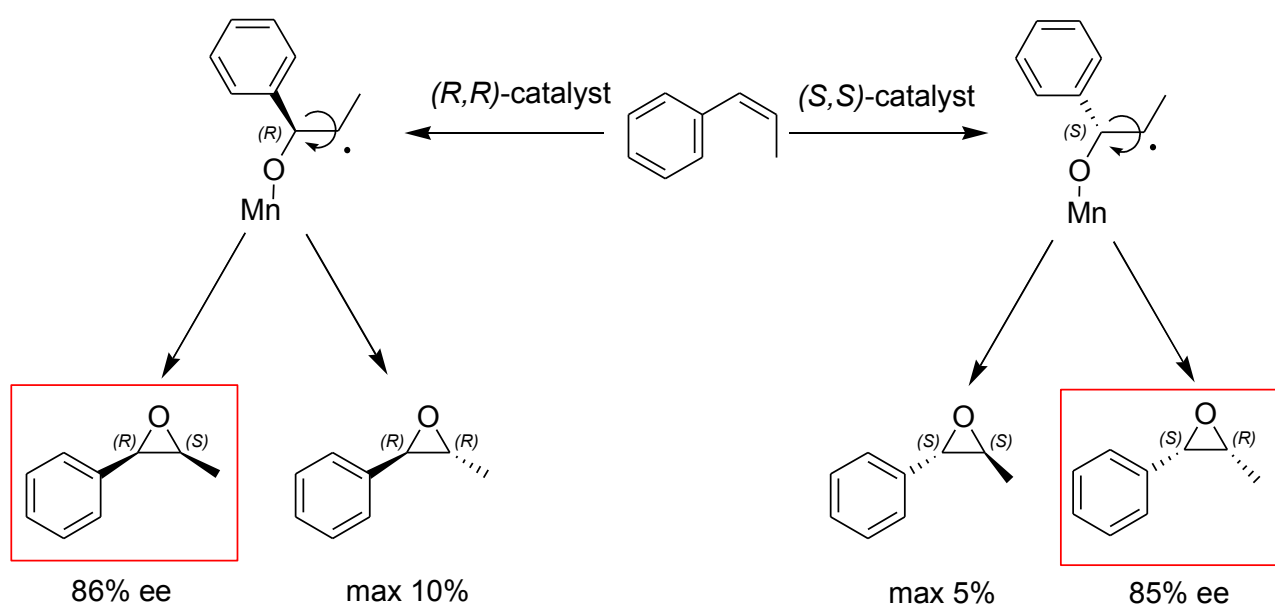
**Tabelle 3.10:** Verwendete Substanzen mit Abkürzung, Bezugsquelle und, wo bekannt, Enantiomerenüberschuss (engl. *enantiomeric excess*, ee).

Substanz	Abkürzung	Quelle	ee / %
( <i>R</i> )-3-Methylcyclopentanon	( <i>R</i> )-3-MCP	SIGMA-ALDRICH	k. A.
( <i>S</i> )-3-Methylcyclopentanon	( <i>S</i> )-3-MCP	Dr. Jens Cordes	k. A.
<i>rac</i> -3-Methylcyclopentanon	<i>rac</i> -3-MCP	FULKA	-
( <i>R</i> )-Propylenoxid	( <i>R</i> )-PO	ALFA AESAR	99.69
( <i>S</i> )-Propylenoxid	( <i>R</i> )-PO	ALFA AESAR	99.50
<i>rac</i> -Propylenoxid	<i>rac</i> -PO	SIGMA-ALDRICH	-
( <i>R,S</i> )-1-Phenylpropylenoxid	( <i>R,S</i> )-PPO	J. Schwaben	86
( <i>S,R</i> )-1-Phenylpropylenoxid	( <i>S,R</i> )-PPO	J. Schwaben	85
1-Phenylpropylenoxid	PPO	J. Schwaben	-
( <i>R,R</i> )-1-Phenylpropylenoxid	( <i>R,R</i> )-PPO	Sigma-Aldrich	97
( <i>S,S</i> )-1-Phenylpropylenoxid	( <i>S,S</i> )-PPO	Sigma-Aldrich	98
( <i>R</i> )-Phenylethylenoxid	( <i>R</i> )-PEO	ALFA AESAR	98
( <i>S</i> )-Phenylethylenoxid	( <i>S</i> )-PEO	Sigma-Aldrich	98
<i>rac</i> -Phenylethylenoxid	<i>rac</i> -PEO	ALFA AESAR	-
( <i>R</i> )-Butylenoxid	( <i>R</i> )-BO	SIGMA-ALDRICH	k. A.
( <i>S</i> )-Butylenoxid	( <i>S</i> )-BO	SIGMA-ALDRICH	k. A.
Cyclopentanon	CP	FULKA	-
Ethylenoxid, Oxiran	Ox	SIGMA-ALDRICH	-
d <sup>6</sup> -Benzol		SIGMA-ALDRICH	-
<i>para</i> -Xylol	Xyl	SIGMA-ALDRICH	-
Tetramethyloxiran	TMOx	SIGMA-ALDRICH	-

Weiterhin wird die Abkürzung der Chemikalien, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, sowie die Bezugsquelle und, im Falle einer chiralen Substanz, die optische Reinheit in Tabelle 3.10 angegeben.

Der Enantiomerenüberschuss (*engl. enantiomeric excess, ee*) von (*R*)-3-MCP sowie von von (*R*)- und (*S*)-PO wurde vom Hersteller nicht bestimmt und ist daher unbekannt. (*S*)-3-MCP wurde über einen *chiral pool approach* von Dr. Jens Kordes hergestellt und die optische Reinheit durch konventionelle CD-Spektroskopie im UV mit dem gekauften (*R*)-3-MCP verglichen<sup>56</sup>. Dabei zeigte sich, dass beide eine ähnliche optische Reinheit aufweisen. Da ein *chiral pool approach* generell chirale Synthesen in hoher optischer Reinheit ermöglicht<sup>z. B. 155,156</sup>, ist davon auszugehen, dass sowohl (*S*)- wie (*R*)-3-MCP eine hohe optische Reinheit besitzen.

Die Enantiomere (*R,S*)-1-Phenylpropylenoxid und (*S,R*)-1-Phenylpropylenoxid waren nicht käuflich erhältlich und wurden von Jonas Schwaben über eine Jacobsen-Katsuki Epoxidierung des *cis*-1-Phenylpropylen synthetisiert und bereitgestellt. Aufgrund des radikalischen Mechanismus dieser Synthese enthalten das (*R,S*)- sowie das (*S,R*)-Enantiomer zum Teil auch 1-Phenylpropylenoxid in (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-Konfiguration<sup>157</sup>. Abbildung 70 zeigt das Edukt, den radikalischen Zustand und die Produkte dieser Synthese schematisch.



**Abbildung 70:** Synthese der Enantiomere von 1-Phenylpropylenoxid aus *cis*-1-Penyl-propylen über eine Jacobsen-Katsuki Epoxidierung. Ausbeutenverhältnisse sowie ee-Werte wurden von Jonas Schwaben erhalten.



## Kapitel 4

### Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Resultate der durchgeführten Experimente vorgestellt. Zunächst werden dabei CD-Werte diskutiert, welche in einer (1+2)-REMPI von 3-Methylcyclopentanon erhalten wurden. Dabei wurden Laserpulsparameter wie die Zentralwellenlänge und die Pulsdauer variiert und der Einfluss dieser Parameter auf den CD in Ionenausbeuten untersucht. Außerdem soll ein genereller Überblick über die Eigenschaften der erhaltenen CD-Werte gegeben werden, damit die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit besser eingeordnet werden können. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden Experimente vorgestellt, welche über einen (1+n)-REMPI-Ansatz hinausgehen, und CD-Werte zeigen, welche aus hoch nicht-linearen Prozessen resultieren. Dazu wurden die Enantiomere von Butylenoxid, Phenylethylenoxid, 1-Phenylpropylenoxid und Propylenoxid untersucht.

#### 4.1 Chiralitätsanalyse mittels (1+2)-REMPI

Die Experimente der Chiralitätsanalyse von 3-MCP im UV-Spektralbereich bauen auf Vorarbeiten der Arbeitsgruppe Weitzel auf <sup>55,56</sup>. Einige Ergebnisse dieser Arbeiten, wie die wellenlängenabhängige Erfassung des CD-Wertes der Enantiomere und des Racemates von 3-MCP <sup>55</sup>, werden in den folgenden Kapiteln der Übersichtlichkeit halber zusammengefasst. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden im Rahmen dieser



Doktorarbeit systematische Studien zum Einfluss des linearen Chirpparameters und damit der Pulsdauer gechirpter Laserpulse auf die CD-Werte der Enantiomere von 3-MCP durchgeführt<sup>101</sup>. Zusätzlich wurden auch Pulsdauervariationen mit ungechirpten Laserpulsen durchgeführt, und die Änderung des CD in Ionenausbeuten von (*R*)-3-MCP untersucht.

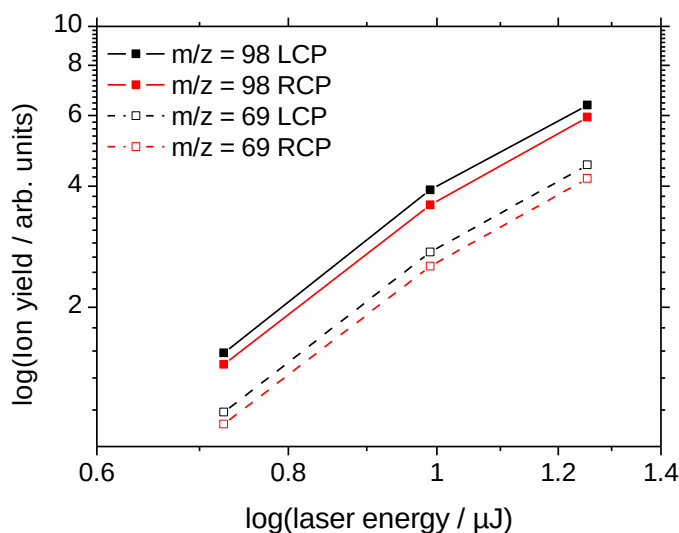
Aufgrund theoretischer Rechnungen von Dominik Kröner konnten zusätzliche Einblicke in die Wechselwirkung von 3-MCP mit gechirpten fs-Laserpulsen gewonnen werden, welche ebenfalls dargestellt und diskutiert werden<sup>101,130</sup>.

#### 4.1.1 Generelle Eigenschaften eines (1+n)-REMPI Ansatzes

Die meisten Arbeiten der Chiralitätsanalyse in der Laserionisation wurden unter Bedingungen durchgeführt, in denen ein Molekül zunächst durch Ein-Photonenabsorption angeregt und anschließend durch weitere Photonen ionisiert wurde<sup>40,42,43,56,101,129</sup>. Diese Experimente wurden mit Laserstrahlung im UV-Spektralbereich durchgeführt und entsprechen einer (1+n)-REMPI, wobei n die Anzahl der im Ionisationsprozess zusätzlich zur Anregung absorbierten Photonen ist. Im Folgenden sollen generelle Bemerkungen zur Chiralitätsanalyse in (1+n)-REMPI gemacht werden, wobei im Speziellen auf 3-MCP eingegangen wird, weil es die, in der Chiralitätsanalyse mittels LIMS, am Besten charakterisierte untersuchte Substanz ist<sup>40,42,56,101,129,158</sup>. Zunächst wird dazu der Ionisationsprozess von 3-MCP betrachtet.

Abbildung 71 zeigt doppelt logarithmisch aufgetragene Ionenausbeuten von racemischem 3-MCP als Funktion der Laserpulsenergie bei einer Zentralwellenlänge von 311 nm. Die Daten wurden sowohl für links- als auch für rechts-zirkular polarisierte Laserpulse aufgenommen. Die Mutterionenausbeuten ( $m/z = 98$ ) sowie die Ausbeuten des Fragmentions ( $m/z = 69$ ) zeigen leichte Unterschiede in den Ionenausbeuten für LCP und RCP, welche aus systematischen Abweichungen entstehen und durch die Referenzierung entfernt werden können. Durch Anpassung einer linearen Funktion an die Messdaten kann die Steigung bestimmt werden, welche 2.6 für alle in Abbildung 71 dargestellten Ionenausbeuten beträgt. Die Ionisation von 3-MCP sowie die Bildung des Fragmentions

mit  $m/z = 69$  ist also ein Drei-Photonenprozess. Die Photonenergie bei einer Zentralwellenlänge von 311 nm beträgt 3.99 eV. Aufgrund der Ionisierungsenergie von 3-MCP (9.31 eV <sup>159</sup>) ist eine Beteiligung von drei Photonen bei dieser Photonenergie im Ionisationsprozess plausibel.



**Abbildung 71:** Ionenausbeuten des Mutterions ( $m/z = 98$ ) und eines Fragmentions ( $m/z = 69$ ) von racemischem 3-MCP bei einer Zentralwellenlänge von 311 nm für LCP und RCP.

Zur Diskussion des CD in Ionenausbeuten ist es sinnvoll, Literaturarbeiten mit in die Betrachtung einzubeziehen. Dafür werden in Tabelle 4.1 Literaturdaten des CD in Ionenausbeuten und des Anisotropiefaktors in Ein-Photonenabsorption gegenübergestellt.

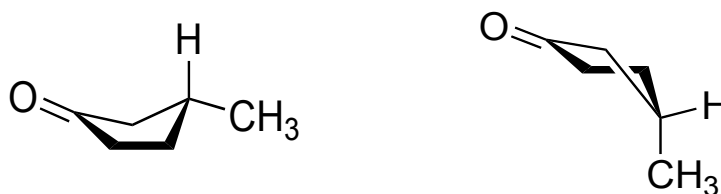
**Tabelle 4.1:** Vergleich von CD in Ionenausbeuten in ns-LIMS mit dem Anisotropiefaktor in Ein-Photonenabsorption unterschiedlicher chiraler Substanzen. Adaptiert nach <sup>43</sup>

Substanz	Wellenlänge / nm	CD in Ionen- aubeuten / %	Anisotropie- faktor / %
(R)-3-Methylcyclopentanon	324	16 <sup>42</sup>	20 <sup>42</sup>
(R)-Fenchon	295	-4.9 <sup>43</sup>	-5.3 <sup>160</sup>
(S)-Limonen	213	-0.16 <sup>43</sup>	-0.13 <sup>161</sup>
(R)-Carvon	326	0.7 <sup>43</sup>	0.8 <sup>162</sup>

Die Untersuchungen von 3-MCP mit ns- z. B. 40,129 und fs Laserpulsen <sup>55,56,101</sup> suggerieren, dass der CD in Ionenausbeuten in einer (1+n)-REMPI vor allem von der Absorption des resonanten Photons dominiert wird <sup>110</sup>. Eine Studie der Arbeitsgruppe Boesl konnte diese Vermutung für unterschiedliche chirale Analyten bestätigen, da eine gute Übereinstimmung des CD in Ionenausbeuten und des CD in Ein-Photonenabsorption festgestellt wurde <sup>43</sup>. Teile der Ergebnisse dieser Studie sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Folglich wird deutlich, dass der CD in Ionenausbeuten für (1+n)-REMPI dem elektronischen CD-Effekt in Ein-Photonenabsorption entspricht. Dadurch wird auch eine theoretische Beschreibung des CD-Effektes über die Rotationsstärke (vgl. Gleichung (69) und (70)) zugänglich, was für das Verständnis der Pulsdauerabhängigkeit des CD in Ionenausbeuten von 3-MCP hilfreich ist und in Kapitel 4.1.5 vorgestellt wird.

#### 4.1.2 Charakteristiken von 3-MCP in der Chiralitätsanalyse

An dieser Stelle soll genauer auf die in (1+2)-REMPI untersuchte Substanz 3-Methylcyclopentanon eingegangen werden. Diese eignet sich aufgrund ihres außerordentlich großen elektronischen CD-Effektes <sup>163</sup> (vgl. Abbildung 74) besonders für CD-Messungen, und wurde daher in den ersten Chiralitätsanalysen in ns-LIMS <sup>40,41</sup> und fs-LIMS <sup>56</sup> verwendet. Aufgrund des Fünfringes kann 3-MCP in zwei konformereren Strukturen vorliegen. Abbildung 72 zeigt beide Konformere, welche sich durch Stellung der Methylgruppe unterscheiden.



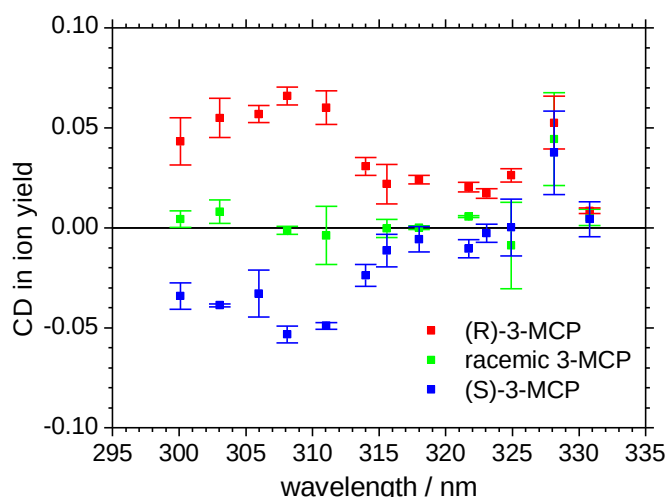
**Abbildung 72:** 3-MCP mit equatorial ausgerichteter CH<sub>3</sub>-Gruppe (links) und axial ausgerichteter CH<sub>3</sub>-Gruppe (rechts).

Der Energieunterschied beider Konformere wurde mit unterschiedlichen Methoden

untersucht <sup>164–166</sup>, wobei die equatoriale Stellung der Methylgruppe energetisch günstiger ist. Das Verhältnis von equatorialem zu axialem 3-MCP ist bei Raumtemperatur etwa 85% zu 15% und für die Chiralitätsanalyse besonders interessant, da beide Konformere CD-Werte zeigen, welche vom Betrag her ähnlich sind, aber unterschiedliche Vorzeichen aufweisen <sup>101,130,165</sup>. In den vorgestellten Experimenten wird mit einer thermischen Mischung beider Konformere gearbeitet (85% equatorialem zu 15% axialem 3-MCP). Die theoretischen Untersuchungen, welche in Kapitel 4.1.5 vorgestellt werden, können zwischen beiden Konformeren unterscheiden (vgl. Kapitel 4.1.5). 3-Methylcyclopentanon war auch Gegenstand von mehreren experimentellen und theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet des Zwei-Photonen CD-Effektes (*engl. two photon CD, TPCD*) <sup>41,44,65,167</sup>.

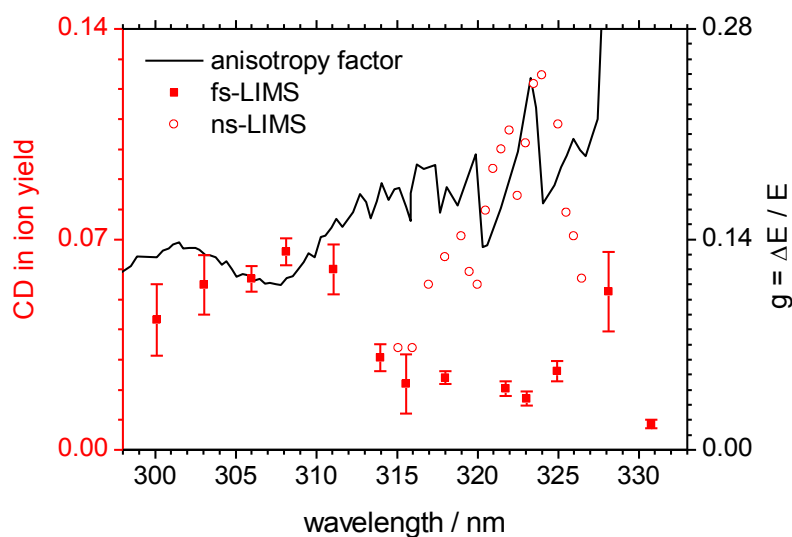
#### 4.1.3 Wellenlängenabhängigkeit des CD in Ionenausbeuten von 3-MCP

Zunächst sollen die systematischen Untersuchungen des CD-Wertes von 3-MCP in (1+2)-REMPI mittels fs-Laserpulsen besprochen werden. Diese wurden mit Zentralwellenlängen von 300 bis 330 nm durchgeführt <sup>55</sup> und die Resultate sind in Abbildung 73 gezeigt. Der Betrag der CD-Werte von (*R*)-3-MCP und (*S*)-3-MCP steigt von 300 nm bis 311 nm an. Für größere Wellenlängen sinkt der Betrag des CD in Ionenausbeuten und für Wellenlängen oberhalb 325 nm ist eine Unterscheidung der Enantiomere anhand der CD-Werte nicht mehr möglich. Zum Vergleich der CD-Werte in der fs-Laserionisation Massenspektrometrie (fs-LIMS) mit dem CD in einer Ein-Photonenabsorption muss der Anisotropiefaktor herangezogen werden <sup>42,101</sup>. Dieser kann aus Literaturdaten <sup>163</sup> anhand von Gleichung (64) berechnet werden, wobei in den Literaturarbeiten mit n-Heptan als Lösungsmittel gemessen wurde, während die Chiralitätsanalyse mittels LIMS 3-MCP in Gasphase untersucht. Abbildung 74 zeigt den CD in Ionenausbeuten in fs-LIMS, in ns LIMS <sup>42</sup> und den Anisotropiefaktor von (*R*)-3-MCP <sup>163</sup>, welcher aus dem elektronischen Circular dichroismus resultiert (vgl. Kapitel 2.6).



**Abbildung 73:** Wellenlängenabhängigkeit des CD in Ionenausbeuten des Mutterions ( $m/z=98$ ) von (*R*)-3-MCP, (*S*)-3-MCP sowie des racemischen Gemisches <sup>55</sup>.

Vergleichen werden soll zunächst der Anisotropiefaktor mit dem CD in Ionenausbeuten für fs-LIMS. Unterhalb 312 nm unterscheiden sich die Verläufe beider kaum voneinander. Lediglich für größere Wellenlängen ist ein deutlicher Versatz zu sehen, da der CD in Ionenausbeuten (fs-LIMS) sinkt, während der Anisotropiefaktor ansteigt. Allerdings geht in diesem Bereich auch die Absorption von 3-MCP gegen null, was die Berechnung des Anisotropiefaktors erschwert und das verstärkte Rauschen oberhalb von 312 nm erklärt. Außerdem ist die in der Absorption sichtbare Schwingungsstruktur durch die spektrale Breite (etwa 3 nm, vgl. Kapitel 3.3.2) der fs-Laserpulse nicht mehr im Detail zu erkennen.



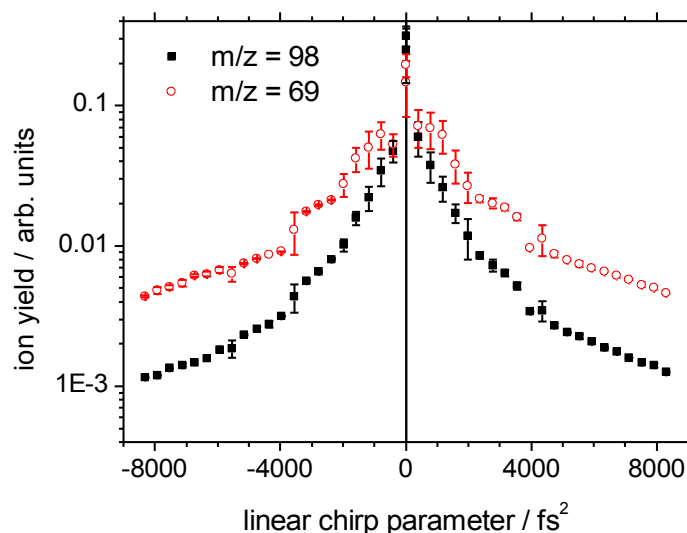
**Abbildung 74:** Vergleich des CD in Ionenausbeuten in fs-LIMS (rote Quadrate), ns-LIMS (rote, unangefüllte Kreise) und dem Anisotropiefaktor (schwarze Linie) der Ein-Photonenabsorption von (*R*)-3-MCP. Aus Referenz <sup>163</sup> und Referenz <sup>42</sup> wurden Daten für die Ein-Photonenabsorption und für CD-Werte mittels ns-LIMS digitalisiert.

Die CD in Ionenausbeuten der ns-LIMS und der fs-LIMS lassen sich nur im Spektralbereich von 315 – 327 nm vergleichen, da keine weiteren Daten der ns-LIMS vorliegen. Die CD-Werte um 315 nm zeigen eine relativ gute Übereinstimmung. Für größere Wellenlängen (317 -327 nm) ist der CD für ns-LIMS durchweg größer als der CD in fs-LIMS. Beide zeigen im Vergleich mit dem Anisotropiefaktor in Ein-Photonenabsorption etwa halb so große Werte, wobei oberhalb von 320 nm der Anisotropiefaktor anhand der Literaturdaten schwierig zu bestimmen ist. Offensichtlich geht ein Teil der chiralen Information, welche alle gezeigten Größen enthalten, im Ionisationsprozess verloren.

Für eine Zwei-Photonenanregung und anschließende Ionisation im Spektralbereich von 600 – 650 nm konnte weder für das Mutterion ( $m/z = 98$ ) noch das Fragmention ( $m/z = 69$ ) von (*R*)-3-MCP ein CD in Ionenausbeuten mittels fs-LIMS bestimmt werden <sup>55</sup>. Auch Literaturarbeiten konnten für Anregungen mit 648 nm für  $m/z = 56$  keinen signifikanten CD-Effekt messen ( $-0.8\% \pm 0.8\%$ ) <sup>44</sup>. Genauer wird auf die Besonderheiten solcher Mehrphotonen-CD-Effekte in Kapitel 4.2 eingegangen.

#### 4.1.4 Einfluss der Pulsdauer auf den CD-Effekt – Experimentelle Untersuchung

Aufgrund der Unterschiede im CD in Ionenausbeuten für ns-LIMS und fs-LIMS, wie sie bei den wellenlängenabhängigen Untersuchungen an (*R*)-3-MCP aufgezeigt wurden (vgl. Kapitel 4.1.3), stellt sich die Frage ob und in welcher Weise der CD in Ionenausbeuten von der Dauer der Laserpulse beeinflusst wird. Um diese Frage zu beantworten, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Littrow-Pulsformer für den UV-Spektralbereich aufgebaut, und eine Pulsdauervariation sowohl über den linearen Chirp als auch über die spektrale Breite der Laserpulse durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.1). Diese Experimente wurden bei einer Laserpulsenergie von 2  $\mu\text{J}$  und einer Zentralwellenlänge von 311 nm durchgeführt, da bei dieser Wellenlänge sowohl die CD-Werte als auch die Ionenausbeuten der Enantiomere von 3-MCP ausreichend groß waren. In Abbildung 75 sind die Ionenausbeuten des Mutterions ( $m/z = 98$ ) und eines Fragmentions ( $m/z = 69$ ) in Abhängigkeit des linearen Chirpparameters für rechts-zirkular polarisierte Laserpulse dargestellt. Dabei wurde für die höchste Mutterionenausbeute  $\alpha = 0$  gesetzt (vgl. Kapitel 3.3.2).



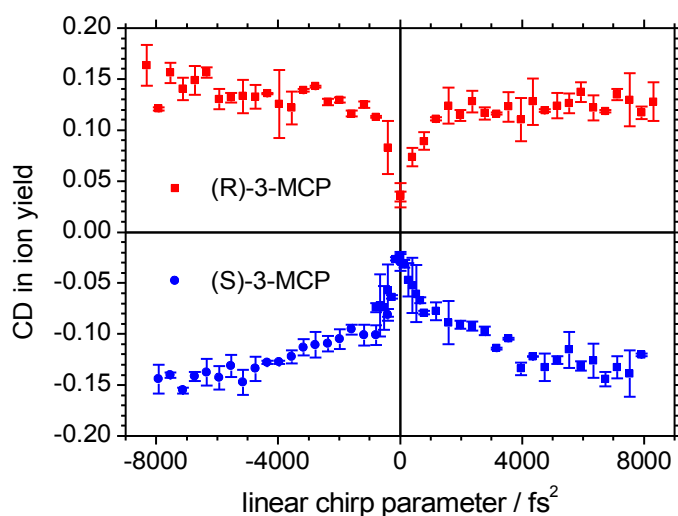
**Abbildung 75:** Ionenausbeute in logarithmischer Skala des Mutterions ( $m/z = 98$ ) und eines Fragmentions ( $m/z = 69$ ) von (*R*)-3-MCP für RCP.

Die Ionenausbeuten, sowohl des Mutterions wie auch des Fragmentions, sinken mit



ansteigendem Chirpparameter  $\alpha$  deutlich. Mit Ausnahme des fourierlimitierten Pulses ist für alle Laserpulse die Ionenausbeute des Fragmentions größer als die des Mutterions. Außerdem nimmt die gesamte Fragmentierung mit steigendem Chirp zu, was für viele vergleichbare Experimente beobachtet werden kann<sup>145,147,148</sup>.

Der Einfluss des linearen Chirpparameters auf den CD in Ionenausbeuten des Mutterions von (*R*)-3-MCP und (*S*)-3-MCP ist in Abbildung 76 gezeigt.



**Abbildung 76:** CD in Ionenausbeuten des Mutterions von (*R*)-3-MCP und (*S*)-3-MCP als Funktion des linearen Chirpparameters. Adaptiert aus Referenz<sup>101</sup>.

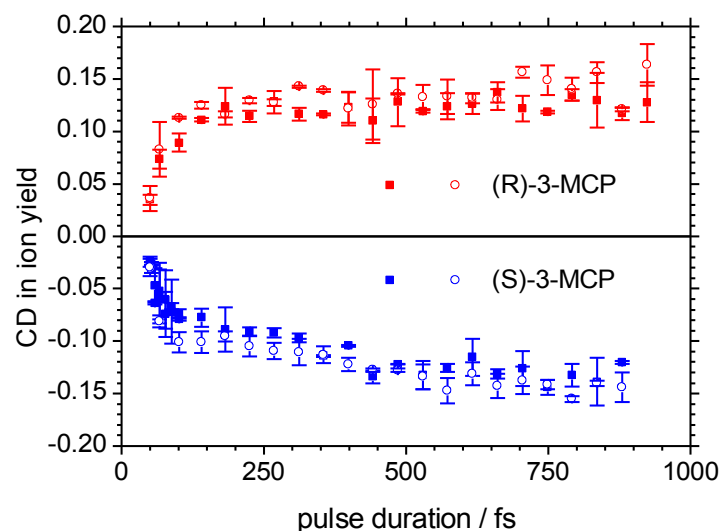
Mit steigendem linearen Chirp erhöht sich der Betrag des CD-Wertes beider Enantiomere von 3-MCP. Dieser Anstieg ist stärker für  $\alpha < 1000 \text{ fs}^2$  und schwächt sich für große Chirps ab. Für die betragsmäßig größten verwendeten Chirpparameter werden CD-Werte von 13 – 16% für (*R*)-3-MCP bzw. -12 – -14% für (*S*)-3-MCP erhalten. Im Vergleich mit den CD-Werten für die fourierlimitierten Laserpulse (4% und -2%) steigt der CD in Ionenausbeuten um den Faktor 3 – 4 für (*R*)-3-MCP bzw. 6 – 7 für (*S*)-3-MCP. Da die experimentellen Fehler nicht signifikant ansteigen, kann durch die Aufprägung eines linearen Chirps der Betrag des CD in Ionenausbeuten deutlich erhöht werden. Der CD-Effekt zeigt im Allgemeinen kleine Werte und ist daher schwierig zu messen. Daher zeigt diese Untersuchung, dass die Anwendung von gechirpten Laserpulsen auch unter anwendungsorientierten Aspekten interessant für die Chiralitätsanalyse ist.





In Betrachtung des Anisotropiefaktors in Ein-Photonenabsorption (vgl. Abbildung 74), welcher bei 311 nm etwa 14% beträgt, wird weiterhin deutlich, dass für stark gechirpte Laserpulse eine gute Übereinstimmung der CD-Effekte in Ionisation und Ein-Photonenabsorption gefunden wird. Dieser Zusammenhang zeigt wiederum, dass der elektronische CD-Effekt in einer (1+2)-REMPI den CD in Ionenausbeuten dominiert <sup>42,101</sup>.

Interessant ist auch der ähnliche Verlauf der CD-Werte der Enantiomere von 3-MCP sowohl für negative und positive  $\alpha$  (vgl. Abbildung 76). Obwohl sich das elektrische Feld der Laserpulse für  $\alpha < 0$  und  $\alpha > 0$  unterscheidet hat dies keinen Einfluss auf die Chiralitätsanalyse. Diese Aussage wird von den in Abbildung 77 dargestellten Daten bestätigt. Dabei sind aus den Werten für  $\alpha$  die resultierenden Pulsdauern berechnet und die CD-Werte der Enantiomere von 3-MCP gegen die Pulsdauer aufgetragen.



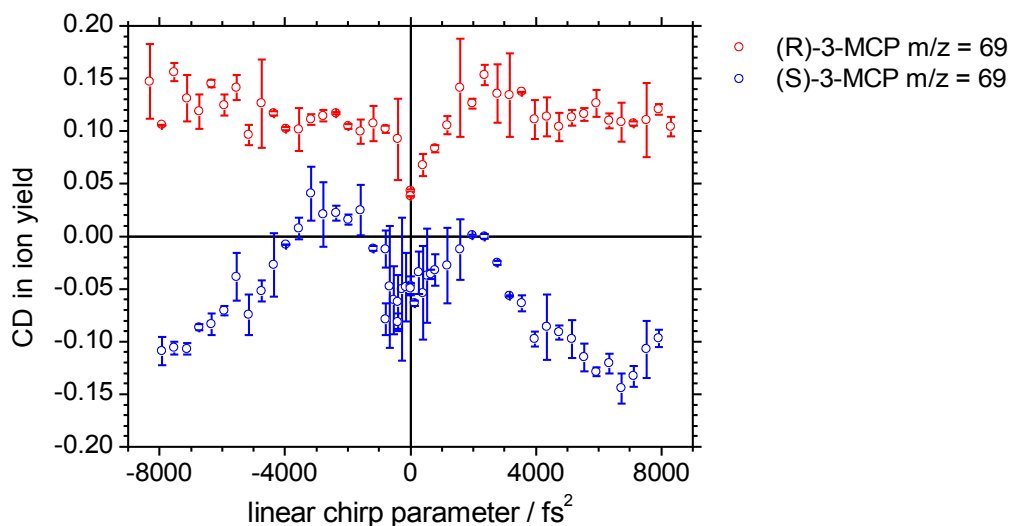
**Abbildung 77:** CD in Ionenausbeuten in Abhängigkeit der Pulsdauer von gechirpten Laserfeldern. Ausgefüllte Symbole stellen Daten für positiven Chirp und unausgefüllte Symbole für negativen Chirp dar. Adaptiert nach <sup>158</sup>.

Die ausgefüllten Quadrate zeigen die Daten für positive Chirpparameter, während die unausgefüllten Kreise die CD-Werte für negative Chirpparameter darstellen. Offensichtlich gibt es eine gute Übereinstimmung beider Datensätze. Der beschriebene Einfluss auf den CD in Ionenausbeuten wird folglich über die Variation der Pulsdauer und damit der elektrischen Feldstärke des Laserpulses bestimmt. Auch in Untersuchungen mit



ns-Laserpulsen konnte gezeigt werden, dass eine größere Laserintensität im Fokus zu geringeren CD-Werten führt <sup>42</sup>, was im Übrigen auch für die Experimente in NIR beobachtet werden kann (vgl. Kapitel 4.2.2.3).

Für (*R*)-3-MCP wird für das Fragmention mit  $m/z = 69$  im Vergleich zum Mutterion eine sehr ähnliche Chirpabhängigkeit der CD-Werte erhalten, wie in Abbildung 78 zu erkennen. Für das Enantiomer (*S*)-3-MCP resultiert für das Fragmention allerdings ein grundlegend anderer Verlauf des CD in Ionenausbeuten. Statt eines betragsmäßig ansteigendem CD-Werts im Bereich  $\alpha < \pm 1000 \text{ fs}^2$ , wie für das Mutterion beobachtet werden kann, wird der CD in Ionenausbeuten des Fragmention für  $\alpha \approx \pm 2000 \text{ fs}^2$  und  $\tau \approx 225 \text{ fs}$  nahezu null. Anschließend steigt der Betrag des CD-Wertes wieder an, und für die stark gechirpten Laserpulse ( $\alpha > \pm 6000 \text{ fs}^2$ ) werden Werte erhalten, welche vergleichbar mit dem Betrag der CD-Werte für (*R*)-3-MCP und den Werten des Mutterions sind. Das Absinken des Betrages des CD in Ionenausbeuten für (*S*)-3-MCP ( $m/z = 69$ ) auf null ( $\alpha \approx \pm 2000 \text{ fs}^2$ ) ist verwunderlich, da ein analoges Verhalten für das Enantiomer nicht beobachtet werden kann. Außerdem ist ein CD-Effekt unter diesen Bedingungen für das Mutterion messbar (vgl. Abbildung 76), welcher aus den gleichen Massenspektren erhalten wird.

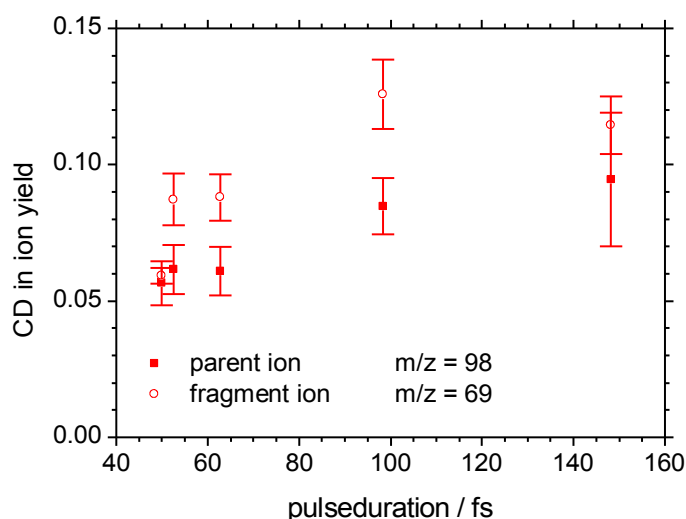


**Abbildung 78:** CD in Ionenausbeuten des Fragmentions von (*R*)-3-MCP und (*S*)-3-MCP als Funktion des linearen Chirpparameters.

Es ist nicht vollständig geklärt, was den Unterschied im CD-Effekt für das Mutterion und das Fragmention von (S)-3-MCP bedingt. Da (S)-3-MCP, im Gegensatz zu (R)-3-MCP, nicht käuflich erworben wurde ist es denkbar, dass eine Verunreinigung mit gleichem  $m/z$  die Ergebnisse verfälscht.

Theoretische Arbeiten von Ma *et. al* zeigten, dass bei der Wechselwirkung eines chiralen Moleküls mit zirkular polarisierten fs-Laserpulsen für Pulsdauern von von 331 fs eine chirale Unterscheidbarkeit möglich ist, während für Pulsdauern von 100 fs keine chirale Unterscheidbarkeit beobachtet werden konnte <sup>168</sup>. Dafür wurden die Populationen des angeregten Zustandes in einem Zwei-Niveau System für LCP und RCP untersucht. Kann ein Unterschied in diesen Populationen für die Anregung mit LCP und RCP festgestellt werden, ist eine chirale Unterscheidung von Enantiomeren möglich und es sollte ein CD-Effekt bestimmbar sein. In den vorgestellten Experimenten wird für das Fragmention von (S)-3-MCP für Pulsdauern von 225 fs kein CD-Effekt festgestellt, während für Pulsdauern von 442 fs ( $4000 \text{ fs}^2$ ) wiederum ein signifikanter CD-Effekt bestimmt werden kann. Allerdings ist ein Zwei-Niveau System, wie es von Ma und Salam untersucht wurde, eine deutliche Vereinfachung der tatsächlichen elektronischen Struktur des Moleküls. Untersuchungen welche mehr elektronische Zustände berücksichtigen, werden in Kapitel 4.1.5 vorgestellt, und konnten zeigen, dass für eine korrekte theoretische Beschreibung der Chiralitätsanalyse für hohe elektrische Feldstärken tatsächlich eine Vielzahl von elektronischen Zuständen berücksichtigt werden muss <sup>130</sup>. Weiterhin müsste für ein vollständiges Verständnis der CD-Werte des Fragmentions nicht nur die Ionisation, sondern auch der Fragmentationsprozess theoretisch beschrieben werden, was nicht trivial ist. Daher werden im folgenden Kapitel 4.1.5 ausschließlich die erhaltenen CD in Ionenausbeuten des Mutterions der 3-MCP Enantiomere mit den theoretischen Berechnungen von Domink Kröner verglichen <sup>101,130</sup>.

Im folgenden werden die Ergebnisse der Pulsdauervariation durch Einengung der spektralen Breite vorgestellt. Dabei bleibt der Chirp der Laserpulse erhalten, allerdings ändert sich die Laserpulsenergie. Daher ist eine Pulsdauervariation nur in einem eingeschränkten Bereich möglich ist. Abbildung 79 zeigt den CD in Ionenausbeuten für  $m/z = 98$  und  $m/z = 69$  von (R)-3-MCP als Funktion der Pulsdauer, welche über die spektrale Halbwertsbreite des Laserpulses berechnet wurde.



**Abbildung 79:** CD in Ionenausbeuten von (*R*)-3-MCP für das Mutterion ( $m/z = 98$ ) sowie ein Fragmention ( $m/z = 69$ ) als Funktion der Pulsdauer. Dabei wurde die Pulsdauer durch spektrale Einengung variiert.

Auch hier zeigt sich ein Anstieg der CD-Werte mit ansteigender Pulsdauer, sowohl für das Mutterion wie auch für das Fragmention. Dieser Anstieg scheint weniger ausgeprägt als für die Pulsdauervariation durch linearen Chirp, allerdings sind die Pulsdauern in Abbildung 79 mit einer großen Unsicherheit behaftet (vgl. Tabelle 3.6), was einen genauen Vergleich beider Experimente erschwert. Diese Experimente bestätigen dennoch die Schlussfolgerung aus den Experimenten, bei denen die Pulsdauervariation durch aufprägen eines Chirps realisiert wurde, da eine Änderung des CD in Ionenausbeuten beobachtet werden kann.

#### 4.1.5 Einfluss der Pulsdauer auf den CD-Effekt – Theoretische Untersuchung

Zum besseren Verständnis der elektronischen Zusammenhänge, welche aus der Wechselwirkung eines zirkular polarisierten Laserfeldes mit (*R*)-3-MCP resultieren, wurden theoretische Untersuchungen von Dominik Kröner durchgeführt<sup>101,130</sup>. Im Folgenden werden einige Ergebnisse dieser Arbeiten erörtert, da sie zum Verständnis der durchgeführten Experimente beitragen. Dabei werden ausschließlich die Resultate aus



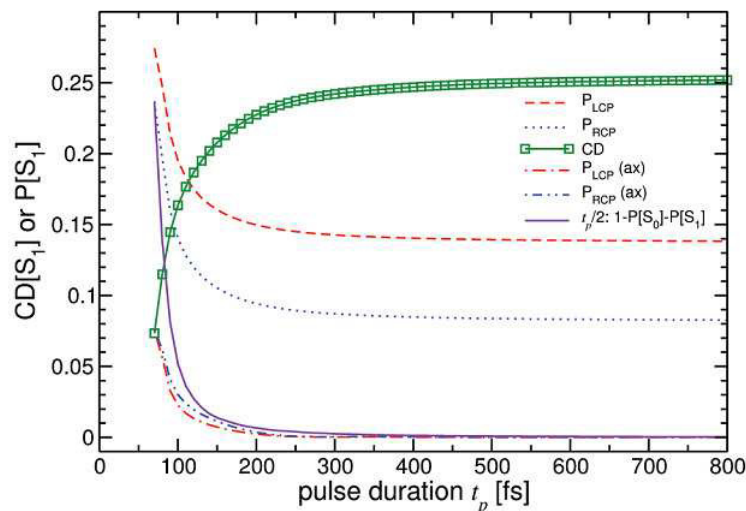
Referenz <sup>130</sup> herangezogen, da für diese Daten die magnetischen Übergangsdipolmomente des verwendeten Gaussian09 <sup>169</sup> halbiert wurden, um korrekte Werte zu erhalten <sup>130</sup>. Beide Arbeiten unterscheiden sich weiterhin in der Art der Pulsdauermanipulation. Während in der Arbeit von Horsch *et al.* die Pulsdauern experimentell wie theoretisch durch den Chirp verändert wurden, und damit das Laserspektrum konstant bleibt <sup>101</sup>, ist das Spektrum in der Arbeit von Kröner *et al.* nicht konstant <sup>130</sup>. Dennoch stimmen die gemachten Aussagen und Trends beider Untersuchungen überein <sup>101,130</sup>, was zeigt, dass die Änderung des Laserspektrums in der Arbeit von Kröner *et al.* einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Pulsdauerabhängigkeit des CD-Effektes hat <sup>130</sup>.

Zunächst sollen die Konzepte der theoretischen Arbeiten von Dominik Kröner eingeführt werden. Wie durch die in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Experimente, und die darin beschriebenen Literaturarbeiten, gezeigt werden konnte, wird der CD in Ionenausbeuten eines (1+2)-REMPI durch den elektronischen CD bestimmt, weswegen zur theoretischen Beschreibung der Pulsdauerabhängigkeit der Chiralitätsanalyse die Rotationsstärke  $R_{ij} = \Im(\langle \Phi_i | \hat{\mathbf{u}} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | \hat{\mathbf{m}} | \Phi_i \rangle)$  herangezogen werden kann. Konkret wurden die Populationen elektronisch angeregter Zustände sowohl des axialen als auch des equatorialen Konformers von (R)-3-MCP berechnet. Im Gegensatz zur experimentellen Untersuchung der Pulsdauerabhängigkeit des CD-Effektes, können in der theoretische Rechnung beide Konformere und deren Populationen separat betrachten werden. Für die Bestimmung eines CD-Wertes wird in der Theorie die thermische Verteilung der Konformere angenommen, wie sie im Experiment vorgelegen hat, mit 85% equatorialen und 15% axialen 3-MCP. Zur Bestimmung der geometrischen Anordnung der Konformere wurden die ersten 150 angeregten Zustände berücksichtigt <sup>130</sup>. Für die Dynamik der Elektron-Wellenpakete wurden 50 angeregte Zustände betrachtet. Die Untersuchung der Chiralitätsanalyse einer (1+2)-REMPI kann anhand des Übergangs vom Grundzustand  $[S_0]$  in den ersten angeregten Zustand erfolgen  $[S_1]$ . Aus den Populationen von  $[S_1]$  für Anregungen mit links- polarisierten ( $P_{LCP}[S_1]$ ) und rechts-zirkular polarisierten ( $P_{RCP}[S_1]$ ) fs-Laserpuls wurde ein CD-Wert für den ersten angeregten Zustand berechnet <sup>101,130</sup>:

$$CD[S_1] = \frac{P_{LCP}[S_1] - P_{RCP}[S_1]}{P_{LCP}[S_1] + P_{RCP}[S_1]} \quad (86)$$

Abbildung 80 zeigt diesen CD-Wert und die Populationen des thermischen Gemisches für Anregungen mit LCP und RCP, welche sowohl für das equatoriale Konformer als auch das axiale Konformer als Funktion der Pulsdauer erhalten wurden. Außerdem sind die Populationen aller weiteren angeregten Zustände (ohne  $P[S_1]$  und  $P[S_0]$ ) für den Zeitpunkt der halben Pulsdauer, und damit der maximalen Intensität des Laserfeldes, dargestellt. Betrachten wir zunächst die Populationen beider Konformere. Die Populationen des equatorialen (*R*)-3-MCP ist größer, da es das hauptsächlich vorliegende Konformer ist. Aus diesem Grund dominiert es auch die Pulsdauerabhängigkeit des CD-Effektes.

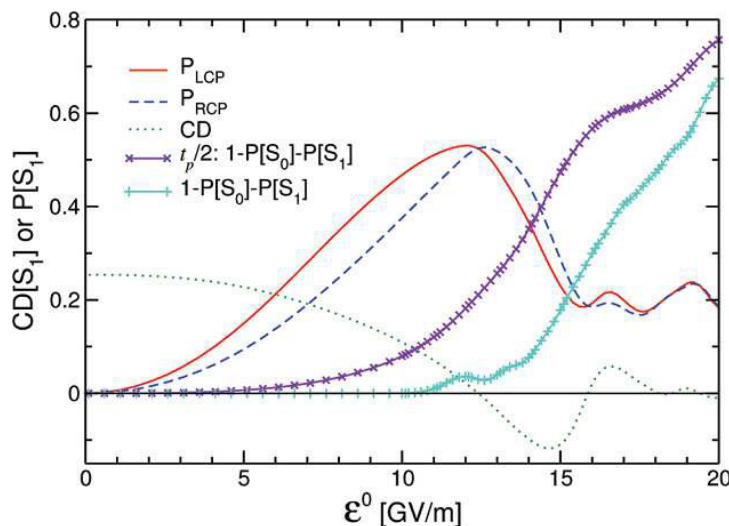
Weiterhin ist  $P_{LCP}[S_1] > P_{RCP}[S_1]$  und  $P_{LCP}[S_1](ax) < P_{RCP}[S_1](ax)$ , woraus ein positiver CD-Effekt für das equatoriale und ein negativer CD-Effekt für das axiale (*R*)-3-MCP resultiert, was in Übereinstimmung mit Literaturarbeiten ist<sup>165</sup>. Für Pulsdauern oberhalb von 200 fs sind die Populationen des axialen Konformers für LCP und RCP kaum unterscheidbar<sup>130</sup>. Dieses Konformer hat also nur für kürzere Pulsdauern einen Einfluss auf den CD-Effekt.



**Abbildung 80:** CD-Wert des ersten angeregten Zustandes (grüne Quadrate), die Populationen für Anregungen mit LCP (rot) und RCP (blau) sowohl für das equatoriale (85%) als auch das axiale (15%) Konformer. Außerdem sind die Populationen für höher angeregte Zustände zum Zeitpunkt maximaler Laserpulsintensität (halbe Pulsdauer, violette Linie)<sup>130</sup>.



Allgemein wird für kürzere Pulse ein Anstieg der Populationen des  $S_1$ -Zustandes beobachtet, allerdings sinkt der Unterschied der Populationen für LCP und RCP mit kleiner werdenden Pulsdauer, was den CD-Effekt verringert. Für sehr kurze Pulse mit hohen elektrischen Feldstärken werden außerdem energetisch höhere Zustände signifikant besetzt, wie Abbildung 80 zeigt. Diese höher angeregten Zustände sind hier zum Zeitpunkt der halben Pulsdauer ( $t_p/2$ ) berechnet und zeigen damit auch intermediär besetzte Zustände. Weiterhin zeigen diese keine Unterschiede in den Populationen für Anregungen mit LCP und RCP, weshalb sie nicht zum CD-Effekt beitragen<sup>130</sup>. Da diese Ergebnisse, wie auch die experimentellen CD-Werte (vgl. Kapitel 4.1.4), darauf hinweisen, dass die gefundene Pulsdauerabhängigkeit durch die elektrische Feldstärke bedingt wird, wurden die Populationen der angeregten Zustände in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke (hier:  $\epsilon^0$ ) berechnet, was in Abbildung 81 gezeigt ist.



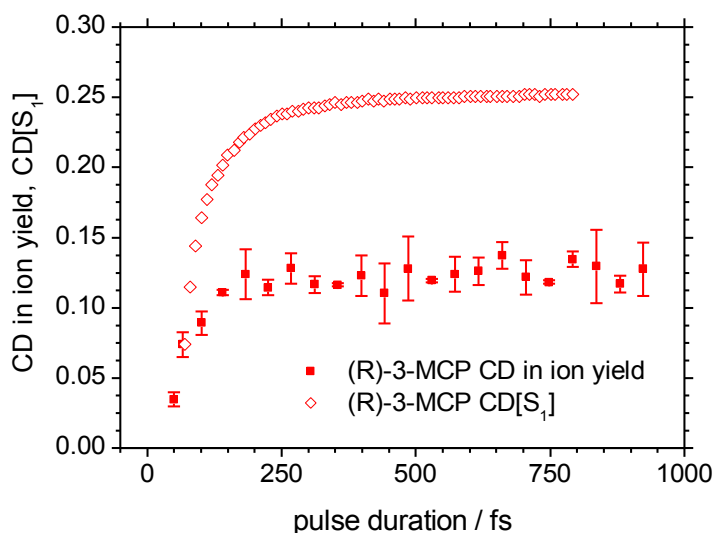
**Abbildung 81:** Populationen des Konformerengemisches (85% equatoriales zu 15% axiales 3-MCP) für Anregungen mit LCP und RCP sowie der daraus erhaltene CD-Wert in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke. Außerdem sind energetisch höher liegende Zustände zum Zeitpunkt der halben Pulsdauer ( $t_p/2: 1-P[S_0]-P[S_1]$ ), sowie nach dem Laserpuls gezeigt ( $1-P[S_0]-P[S_1]$ )<sup>130</sup>.

Zunächst wird deutlich, dass die Populationen des ersten angeregten Zustandes bis Feldstärken von etwa 12 GV/m ansteigen, während der CD-Effekt sich einem Wert von



null nähert. Für höhere Feldstärken sinken die Populationen im  $S_1$ -Zustand wieder. Das kann mit einer immer stärker werdenden Besetzung energetisch höher liegender Zustände erklärt werden, wie die Ergebnisse in Abbildung 81 zeigen<sup>130</sup>. Ab 5 GV/m kommt es zu einer intermediären Besetzung solcher höheren Zustände, die zunächst nur zum Zeitpunkt der maximalen Intensität (der halben Pulsdauer) auftritt (x und Linie in violett, s. Abbildung 81). Erreicht die Stärke des Laserfeldes 10 GV/m, so sind diese Zustände auch nach der Wechselwirkung des Moleküls mit dem Laserpuls (+ und Linie in cyan, s. Abbildung 81) permanent besetzt. Sowohl die zunächst intermediär wie auch die permanent besetzten Zustände zeigen keinen signifikanten Unterschied für Anregungen mit LCP und RCP. Allerdings werden diese für ansteigende Feldstärken immer stärker besetzt und der  $S_1$ -Zustand wird nur noch intermediär populierte, weswegen  $P_{LCP}[S_1]$  und  $P_{RCP}[S_1]$  oberhalb 12 GV/m sinken.

Zum Vergleich der theoretisch berechneten  $CD[S_1]$  mit dem experimentell bestimmten CD in Ionenausbeuten wurden die  $CD[S_1]$ -Werte aus Referenz<sup>130</sup> digitalisiert und sind zusammen mit den experimentellen CD-Werten von (R)-3-MCP in Abbildung 82 als Funktion der Pulsdauer gezeigt. Für Pulsdauern zwischen 50 fs und 200 fs steigen sowohl die experimentellen als auch die theoretischen CD-Werte deutlich an.



**Abbildung 82:** Vergleich des experimentellen CD in Ionenausbeuten für positiven Chirp mit dem berechneten CD des angeregten Zustands  $S_1$  von (R)-3-MCP. Theoretische berechnete Werte wurden digitalisiert aus Referenz<sup>130</sup>.





Anschließend wird ein nahezu konstanter Verlauf des CD-Effektes beobachtet. Der Verlauf der Pulsdauerabhängigkeit zeigt also eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte.

Allerdings werden für Pulsdauern oberhalb 200 fs unterschiedliche Absolutwerte erhalten. Während der experimentelle CD in Ionenausbeuten 13 – 16% beträgt, nähert sich der berechnete CD-Effekt 25% an, und ist damit etwa doppelt so groß. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass sich die Definitionen des CD in Ionenausbeuten sowie des  $CD[S_1]$  um den Faktor 2 unterscheiden. Daher unterscheiden sich die experimentellen und theoretischen CD-Werte für Pulsdauern oberhalb 200 fs tatsächlich um den Faktor 4.

Zur abschließenden Klärung, woraus der Unterschied der Absolutwerte von experimentellen und theoretischen CD-Effekten im Wesentlichen resultiert, müsste der Ionisationsprozess in der Theorie mitberücksichtigt werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sowohl die experimentellen wie auch die theoretischen Untersuchungen zeigen, dass im Wesentlichen die elektrische Feldstärke den CD-Effekt beeinflusst. Da die Feldstärke mit kleiner werdenden Pulsdauern ansteigt, werden energetisch höher liegende Zustände besetzt, welche kaum sensitiv auf die Drehrichtung der zirkular polarisierten Laserpulse sind und daher keinen signifikanten CD-Effekt zeigen<sup>101,130</sup>. Weiterhin kommt es in den theoretischen Arbeiten unterhalb von 200 fs zu einer verstärkten Anregung des axialen Konformers, welches für (*R*)-3-MCP einen negativen CD-Wert zeigt, und daher den  $CD[S_1]$  zusätzlich verringert<sup>130</sup>. Dieser Effekt wurde mit einer Änderung in der spektralen Breite der Laserpulse erklärt<sup>130</sup>, welche so nicht im Experiment vorhanden ist und daher vermutlich spezifisch für die theoretischen Arbeiten ist. Der tatsächliche Verlauf der Pulsdauerabhängigkeit des CD-Wertes ist weiterhin spezifisch für die elektronische Struktur des untersuchten 3-MCP.

Insgesamt zeigen sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Studien, dass der CD-Effekt von 3-MCP durch die elektrische Feldstärke beeinflusst wird und mit ansteigender Feldstärke (sinkender Pulsdauer) abnimmt<sup>101,130</sup>.



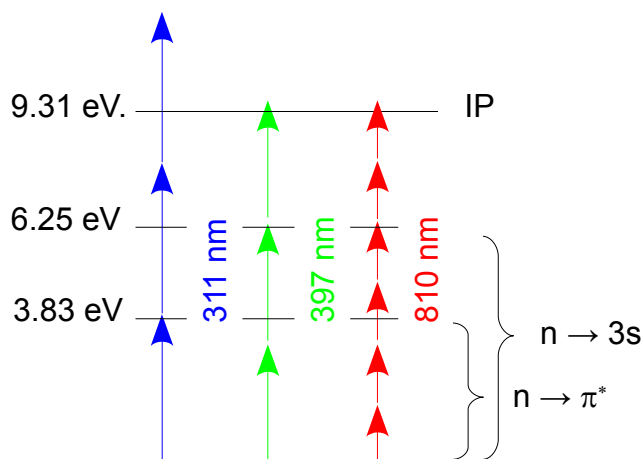
## 4.2 Chiralitätsanalyse in MPI

Chiralitätsanalyse in nicht-linearen optischen Prozessen wird fast ausschließlich in Zwei-Photonenübergängen untersucht. Dabei wurden sowohl theoretische Beschreibungen eines Zwei-Photonen-CD (*engl. two-photon CD, TPCD*)<sup>65,133,134</sup> angewandt, wie auch erste experimentelle Nachweise für solche Effekte dokumentiert<sup>44,63,66</sup>. Weiterhin gibt es Arbeiten, welche Chiralität durch Prozesse wie SHG mit linear polarisierten Laserpulsen untersuchen<sup>z. B. 60,64,170</sup>. Diese Methoden nutzen die nicht vorhandene Inversionssymmetrie chiraler Moleküle in Lösungen oder Gasphase aus, sind aber ohne Weiteres nicht enantiosensitiv<sup>60</sup>. Nach bestem Wissen, zeigen die folgenden Ergebnisse die ersten Nachweise von enantiosensitiven Chiralitätsanalysen in optischen Prozessen mit mehr als zwei Photonen<sup>110,158</sup>. Dabei müssen die experimentellen Bedingungen so gewählt werden, dass genügend Intensität für die Realisierung dieser nicht-linearen chiroptischen Ionisation vorhanden ist. Wie die Ergebnisse in Kapitel 4.2.2.3 zeigen, darf die Intensität jedoch nicht zu hoch sein, da sonst keine CD-Effekte gefunden werden. Da es keine vergleichbaren Arbeiten gibt, werden für das Verständnis der Ergebnisse Untersuchungen herangezogen, welche in Ein-Photonenabsorption und -ionisation erhalten wurden. Außerdem werden experimentelle und theoretische Arbeiten auf dem Gebiet des TPCD zur Diskussion verwendet.

### 4.2.1 Circular dichroismus in Ionenausbeuten von 3-MCP im NIR

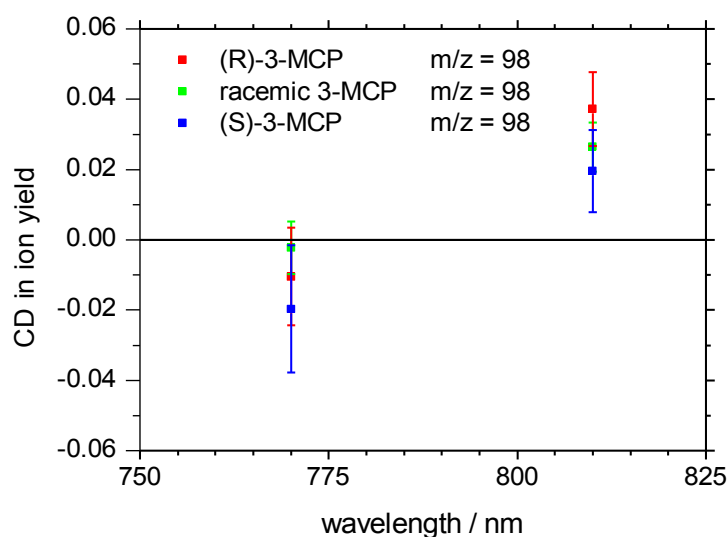
Die Enantiomere von 3-MCP weisen für einen  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang der Carbonylgruppe im Bereich von 300 – 330 nm einen außerordentlich hohen elektronischen CD-Effekt in Ein-Photonenabsorption auf<sup>65,130,163,166</sup>. Der TPCD hingegen ist für den gleichen Übergang sehr gering<sup>65</sup> und konnte experimentell nicht signifikant nachgewiesen werden<sup>44,55</sup>. Für die Übergänge  $n \rightarrow 3s$  und  $n \rightarrow 3p$  wurden sowohl theoretisch als auch experimentell für den TPCD größere Werte erhalten als für den elektronischen CD<sup>41,44,65</sup>. Außerdem unterscheiden sich die CD-Werte für diese Übergänge in Ein- und

Zwei-Photonenanregung im Vorzeichen. Zum besseren Verständnis einiger im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und diskutierten Ionisationsprozessen sind in Abbildung 83 schematisch eine (1+2)-REMPI bei 311 nm, eine (2+1)-REMPI bei 397 nm und eine mögliche (4+2)-REMPI bei 810 nm gezeigt.



**Abbildung 83:** Ionisationsprozesse von 3-MCP bei unterschiedlichen Wellenlängen. Für 311 nm ist ein (1+2)-, für 397 nm ein (2+1)- und für 810 nm ein (4+2)-REMPI denkbar.

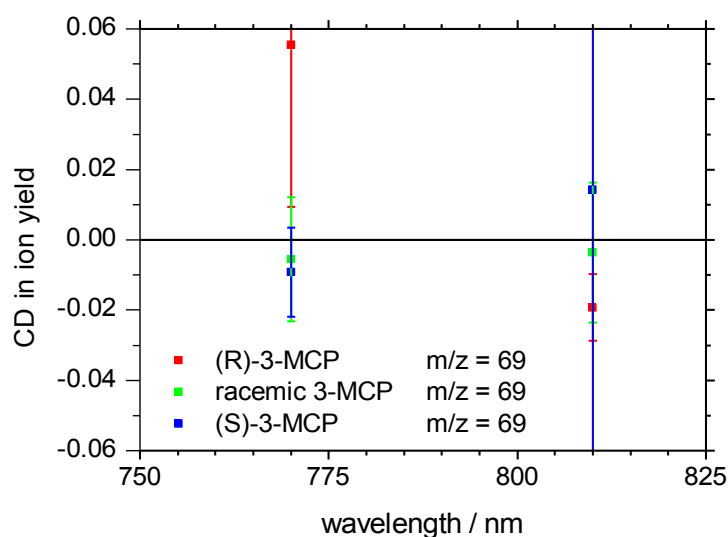
Bedeutsam für die vorliegende Arbeit sind vor allem die Messungen des TPCD für den  $n \rightarrow 3s$  Übergang in einer (2+1)-REMPI bei 397.5 nm von Li *et al.*<sup>41</sup>. Diese Arbeit konnte für die Gesamtionenausbeute und für  $m/z = 39$  einen CD in Ionenausbeuten von 1.5% für (*R*)-3-MCP messen. Dabei wurde im Vergleich zum CD-Effekt in Ein-Photonenabsorption eine Verstärkung des CD-Wertes um den Faktor 3 berichtet<sup>41</sup>. Es stellt sich die Frage, ob CD-Effekte auch in Mehrphotonenprozessen noch höherer Ordnung messbar sind, und ob eine weitere Verstärkung des CD-Effektes beobachtet werden kann. Daher wurden die Enantiomere von (*R*)- und (*S*)-3-MCP sowie das Racemat bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm und einer Pulsenergie von 25  $\mu$ J untersucht. Dabei wäre eine (4+2)-REMPI zu erwarten. Die erhaltenen CD in Ionenausbeuten für das Mutterion sind in Abbildung 84 gezeigt. Außerdem sind CD-Werte für die Zentralwellenlänge 770 nm (8  $\mu$ J, 50 fs) dargestellt, auf die später eingegangen wird.



**Abbildung 84:** CD in Ionenausbeuten des Mutterions von (R)- und (S)-3-MCP sowie dem racemischen 3-MCP bei Zentralwellenlängen von 770 nm und 810 nm. Als Referenz wurde Cyclopentanon verwendet.

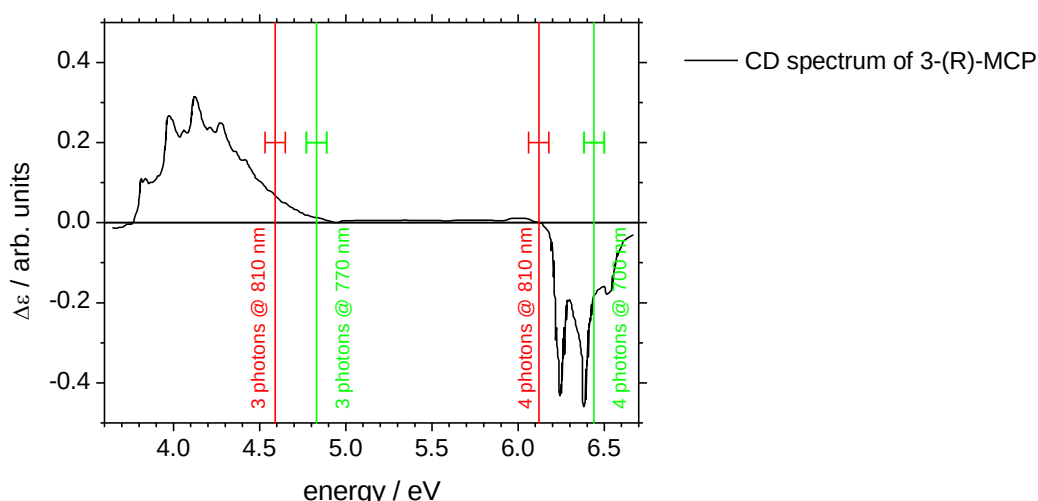
Betrachtet man nur die Mittelwerte der CD in Ionenausbeuten, so wird deutlich, dass die CD-Werte des (R)- und des (S)-Enantiomeres größer bzw. kleiner als der CD in Ionenausbeuten des Racemates sind. Allerdings lassen die experimentellen Fehlergrenzen eine klare Unterscheidung der einzelnen Substanzen nicht zu. Eine genauere Bestimmung der CD-Werte könnte unter Umständen einen tatsächlichen Effekt zeigen, welcher zur Zeit nicht eindeutig erkennbar ist. Weiterhin wird deutlich, dass der CD-Wert des Racemates nicht null im Rahmen der Messgenauigkeit ist. Das weist auf eine nicht vollständige Korrektur der systematischen Abweichungen durch die Referenz Cyclopentanon hin. Auch Xylol wurde als Referenzsubstanz untersucht, allerdings tritt die gleiche Problematik auf.

Die CD in Ionenausbeuten des Fragmentions mit  $m/z = 69$  sind in Abbildung 85 für Zentralwellenlängen von 810 und 770 nm gezeigt. Auch hier ist aufgrund der experimentellen Unsicherheit keine signifikante Unterscheidung der Enantiomere anhand der CD-Werte möglich.



**Abbildung 85:** CD in Ionenausbeuten des Fragmentions ( $m/z = 69$ ) von (*R*)- und (*S*)-3-MCP sowie dem racemischen 3-MCP bei Zentralwellenlängen von 770 nm und 810 nm. Als Referenz wurde Cyclopentanon verwendet.

Werden nur die Mittelwerte betrachtet, so zeigt sich, dass die CD-Werte bei 810 nm von (*S*)- und (*R*)-3-MCP nun größer bzw. kleiner als der CD-Wert des Racemates sind. Damit würde ein unterschiedliches Vorzeichen des CD-Effektes von Mutterion und Fragmention für die Enantiomere resultieren, welches auch für PO gefunden wurde (vgl. Kapitel 4.2.2). Zum Verständnis dieser Experimente ist es hilfreich den elektronischen CD in Ein-Photonenabsorption zu betrachten, welcher aus Referenz <sup>41</sup> digitalisiert wurde und in Abbildung 86 dargestellt ist. Anhand vertikaler Linien sind mögliche Übergänge eines resonanten Mehrphotonenprozess sowohl für 810 nm (1.53 eV) als auch 770 nm (1.61 eV) gezeigt. Die horizontalen Linien zeigen die spektrale Energieunschärfe eines Photons (0.06 eV).



**Abbildung 86:** Circulardichroismus in Ein-Photonenabsorption von (*R*)-3-MCP sowie mögliche resonante Anregungen bei 810 nm und 770 nm. Der elektronische CD in Ein-Photonenabsorption wurde aus Referenz <sup>41</sup> digitalisiert.

Für resonante Anregungen mit 810 nm könnte also bei 4.59 eV ein Drei-Photonenprozess stattfinden, dessen Gesamtenergie der Ein-Photonenenergie des  $n \rightarrow \pi^*$  Übergangs entspricht. Es wäre aber auch ein Vier-Photonenprozess bei 6.12 eV möglich, dessen Gesamtenergie in etwa der Ein-Photonenenergie des  $n \rightarrow 3s$  Übergangs entspricht. Welcher dieser Prozesse angeregt wird, wurde versucht anhand von Messungen der Ionenausbeuten in Abhängigkeit der Laserpulsenergie bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm abzuschätzen. Dabei wurde für eine doppelt logarithmische Auftragung eine Steigung der linearen Ausgleichsgeraden von 3.8 bestimmt. Dieses Ergebnis weist auf einen Vier-Photonenprozess hin, was auf einen (4+2)-REMPI bei 810 nm hindeutet. Möglich wäre aber auch die gleichzeitige Anregung eines Drei- und eines Vier-Photonenübergangs. Anhand der vorliegenden Daten gibt es keine Hinweise auf die Anregung eines  $n \rightarrow 4s$  Übergangs (bei 155.92 nm), welcher mit 5 Photonen bei 810 nm zugänglich wäre <sup>65</sup>.

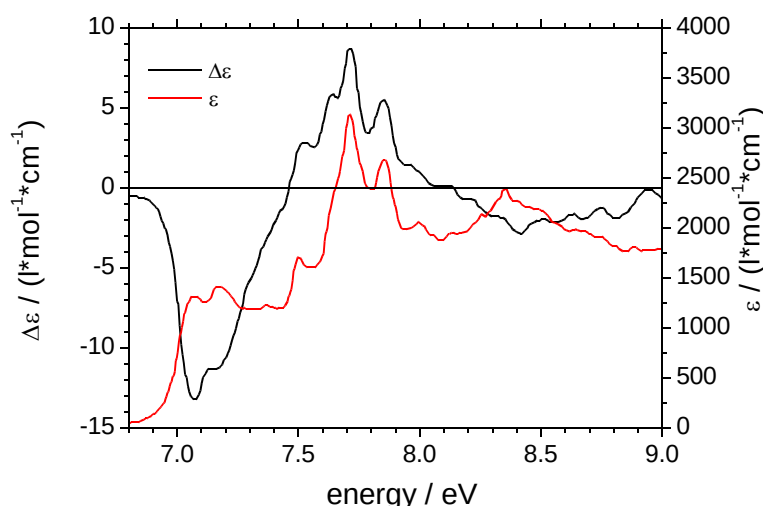
Nehmen wir zunächst einen reinen resonanten Vier-Photonenübergang an, wobei folglich eine Ionisation des 3-MCP über einen (4+2)-REMPI stattfinden würde, um die Ionisationsenergie des 3-MCP (9.31 eV <sup>159</sup>) zu überschreiten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die im (2+1)-REMPI beschriebene Verstärkung des CD-Effektes <sup>41</sup> für den  $n \rightarrow 3s$  Übergang nicht auf Prozesse mit vier Photonen übertragen werden kann.

Unter der Annahme, dass sowohl ein Drei- wie auch ein Vier-Photonenprozess stattfindet,

wäre es möglich, dass die entsprechenden Anregungen mit Gesamtenergien im Bereich des  $n \rightarrow \pi^*$  und des  $n \rightarrow 3s$  Übergangs unterschiedliche Vorzeichen im CD-Effekt aufweisen, wie es für den CD in Ein-Photonenabsorption der Fall ist (vgl. Abbildung 86). Um eine solche Anregung mehrerer Übergänge auszuschließen wurden Chiralitätsanalysen bei einer Zentralwellenlänge mit 770 nm durchgeführt. Wie Abbildung 86 zeigt, liegt die Gesamtenergie eines Drei-Photonenprozesses (fast) nicht mehr im Bereich des  $n \rightarrow \pi^*$  Übergangs, während ein Vier-Photonenprozess klar die Gesamtenergie des  $n \rightarrow 3s$  Übergangs erreicht. Aufgrund sehr geringer Ionenausbeuten, war eine Bestimmung der Ausbeuten als Funktion der Laserpulsenergie bei dieser Wellenlänge nicht möglich. Prinzipiell kann die Ionisation auch bei 770 nm über eine (4+2)-REMPI stattfinden. Jedoch ist auch hier kein signifikant messbarer CD in Ionenausbeuten für das Mutterion (Abbildung 84) oder das Fragmention (Abbildung 85) zu beobachten. Es lässt sich unter den hier verwendeten Bedingungen folglich kein signifikanter CD-Effekt von 3-MCP im NIR-Spektralbereich messen.

#### 4.2.2 Chiralitätsanalyse von PO im NIR

Nachdem für 3-MCP kein eindeutiger CD in Ionenausbeuten mit Laserpulsen im NIR-Spektralbereich gemessen konnte, wurde Propylenoxid für weitere Untersuchungen ausgewählt. Propylenoxid wurde im Bezug auf den CD-Effekt in Absorption im Vakuum-UV (VUV) wie auch anhand von PECD-Experimenten sowohl mit theoretischen als auch mit experimentellen Methoden untersucht<sup>171–176</sup>. Da für solche Experimente in der Regel Synchrotronstrahlung erforderlich ist, wäre eine Messung des CD-Effektes in einem Mehrphotonenübergang analytisch besonders attraktiv, da die dafür benötigten Wellenlängen leichter zugänglich sind. Abbildung 87 zeigt sowohl den dekadischen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) sowie den elektronischen CD ( $\Delta\epsilon$ ) in Ein-Photonenabsorption zwischen 6.8 eV (182 nm) und 9 eV (137.8 nm) von (*R*)-PO, digitalisiert aus Referenz<sup>171</sup>.



**Abbildung 87:** Linearer Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  und Circulardichroismus in Ein-Photonenabsorption  $\Delta\varepsilon$ . Daten digitalisiert aus Referenz <sup>171</sup>.

Es können vier Banden zugeordnet werden, deren maximale Intensität bei 6.8 eV, 7.7 eV, 7.85 eV und 8.35 eV liegt. Für diese Anregungsenergien zeigt Tabelle 4.2 die nach Referenz <sup>172</sup> gefundenen elektronischen Übergänge für (*R*)-PO.

**Tabelle 4.2:** Elektronische Übergänge von (*R*)-PO im VUV. Adaptiert nach <sup>172</sup>.

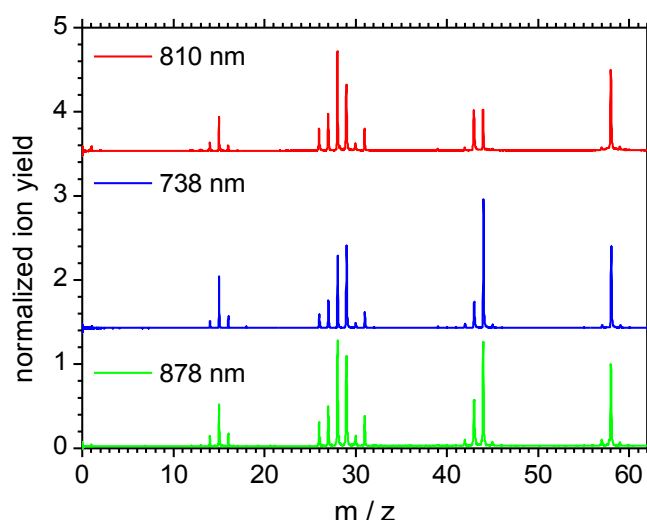
Photonenenergie / eV	Elektronische Anregung
7.08	$n \rightarrow 3s$
7.70	$n \rightarrow 3p$
7.85	$\sigma \rightarrow 3s$
8.35	$\sigma \rightarrow 3p$

Sowohl für den  $n \rightarrow 3s$  wie auch den  $\sigma \rightarrow 3p$  Übergang zeigt der CD in Ein-Photonenabsorption ein negatives Vorzeichen, während der  $n \rightarrow 3p$  und der  $\sigma \rightarrow 3s$  Übergang beide einen positiven CD-Effekt aufweisen.

Ob und inwiefern sich für (*R*)-PO auch CD-Effekte in Mehrphotonenprozessen beobachten lassen wurde anhand des CD in Ionenausbeuten im NIR-Spektralbereich untersucht. Für diese Experimente wurden Laserpulse verwendet, deren Zentralwellenlänge durch das



TOPAS-System generiert wurden oder im Falle der 810 nm lediglich durch den TOPAS geleitet wurden. Daher ist der Strahldurchmesser wesentlich geringer (etwa 1 mm) und die Pulsdauer (etwa 90 fs<sup>149</sup>) größer im Vergleich mit den vom Verstärker emittierten Laserpulsen. Abbildung 88 zeigt die Massenspektren von (*R*)-PO bei Zentralwellenlängen von 810 nm, 738 nm und 878 nm, wobei die Ionenausbeuten auf die Mutterionenausbeute des (*R*)-PO ( $m/z = 58$ ) normiert wurden. Der Oxiran-Partialdruck ist für die hier dargestellten Spektren unterschiedlich, was an den verschiedenen Ausbeuten für  $m/z = 44$  zu erkennen ist.



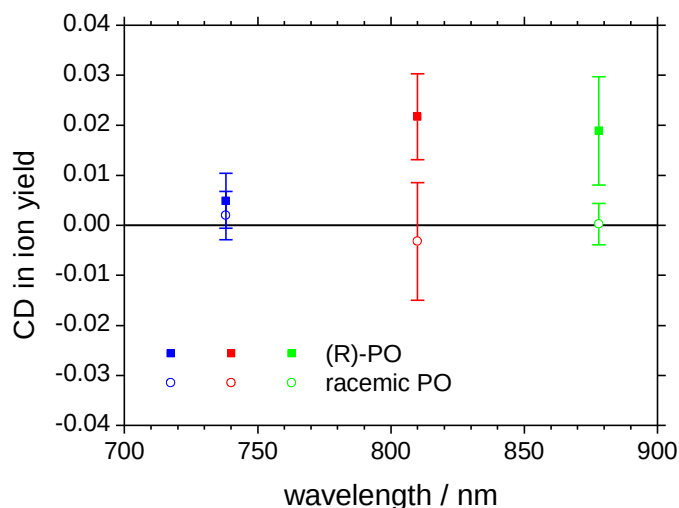
**Abbildung 88:** Massenspektren von (*R*)-PO und Ox bei Zentralwellenlängen von 810 nm (35  $\mu\text{J}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-6}$  mbar), 738 nm (20  $\mu\text{J}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-6}$  mbar) und 878 nm (20  $\mu\text{J}$ ,  $7.7 \cdot 10^{-5}$  mbar). Die Ionenausbeuten wurden auf die Mutterionenausbeute von (*R*)-PO normiert.

Im betrachteten Wellenlängen- und Laserpulsenergiebereich (20 – 35  $\mu\text{J}$ ) ändert sich das beobachtete Fragmentierungsmuster von (*R*)-PO und Ox kaum. Weiterhin weist die Fragmentierung auf eine MPI hin, da für eine TI typischerweise kaum Fragmentierung und mehrfach geladene Mutterionen beobachtet werden<sup>104</sup>.

In Abbildung 89 sind CD-Werte für die Zentralwellenlängen 738 nm, 810 nm und 878 nm sowohl für (*R*)-PO als auch racemisches PO dargestellt. Für sämtliche Wellenlängen ist der CD in Ionenausbeuten des Racemates null innerhalb der statistischen Abweichungen des Experiments. Folglich werden durch die Referenzierung durch Oxiran die systematischen Abweichungen auf ein Minimum reduziert. Für (*R*)-PO werden bei allen



untersuchten Zentralwellenlängen positive CD-Werte erhalten, welche bei 738 nm allerdings zu gering sind, um signifikant von dem CD in Ionenausbeuten des Racemates abzuweichen.

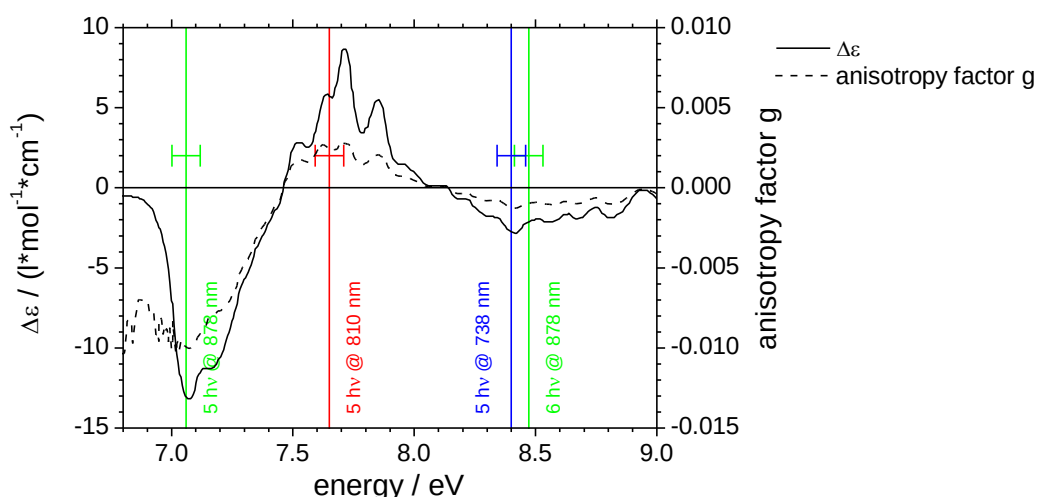


**Abbildung 89:** CD in Ionenausbeuten von racemischen und (R)-PO bei drei Zentralwellenlängen im NIR-Spektralbereich (810 nm, rot; 878 nm, grün; 740 nm, blau) <sup>110</sup>.

Für 810 nm wird ein CD-Wert von  $2.2\% \pm 0.9\%$  und für 878 nm wird ein CD-Wert von  $1.9\% \pm 1.1\%$  erhalten, welche sich klar von denen des Racemates ( $-0.3\% \pm 1.2\%$  bzw.  $0.0\% \pm 0.4\%$ ) unterscheiden. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine enantiosensitive Chiralitätsanalyse von PO bei diesen Wellenlängen möglich ist. Zum Verständnis der Experimente werden sowohl der CD in Ein-Photonenabsorption im VUV-Spektralbereich und damit mögliche resonante Mehrphotonenprozesse (Abbildung 90) wie auch die laserpulsenergieabhängigen Ionenausbeuten (Abbildung 91) herangezogen. In Abbildung 90 ist der elektronische CD-Effekt zusammen mit dem Anisotropiefaktor  $g$  dargestellt, welcher nach  $g = \Delta\epsilon/\epsilon$  mit digitalisierten Daten aus Referenz <sup>171</sup> berechnet wurde. Der Anisotropiefaktor ist in der Größenordnung von 0.1% und zeigt für den  $n \rightarrow 3s$  Übergang bei 7.08 eV und den  $n \rightarrow 3p$  bei 7.70 eV betragsmäßig die größten Werte von -1% bzw. +0.3%.

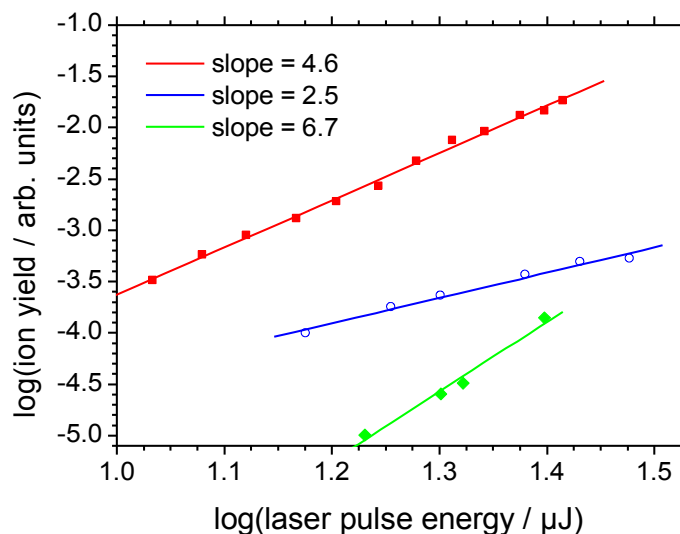
Außerdem sind in Abbildung 90 mögliche resonante Mehrphotonenprozesse als vertikale Linien und die Energieunschärfe eines einzelnen Photons anhand von horizontalen Linien

gezeigt (0.06 eV). Für alle Wellenlängen ist im Absorptionsbereich des PO ein Fünf-Photonenprozess möglich. Bei einer Zentralwellenlänge von 738 nm (1.68 eV) könnte mit einer Gesamtenergie von 8.4 eV ( $= 5 \cdot 1.68$  eV) der  $\sigma \rightarrow 3p$  Übergang (8.35 eV) angeregt werden, 878 nm (1.41 eV) könnten einen  $n \rightarrow 3s$  (7.08 eV;  $7.05$  eV  $= 5 \cdot 1.41$  eV) Übergang anregen, während, Photonen mit einer Zentralwellenlänge von 810 nm (1.53 eV), aufgrund der spektralen Unschärfe, sowohl die Energie des  $n \rightarrow 3p$  (7.70 eV;  $7.65$  eV  $= 5 \cdot 1.53$  eV) als auch die des  $\sigma \rightarrow 3s$  Übergangs (7.85 eV) erreichen. Weiterhin kann der Laserpuls mit Zentralwellenlänge 878 nm auch mit einem Sechs-Photonenprozess die Energie des  $\sigma \rightarrow 3p$  Übergangs erreichen.



**Abbildung 90:** CD ( $\Delta\epsilon$ ) und Anisotropiefaktor  $g = \Delta\epsilon/\epsilon$  in Ein-Photonenabsorption als Funktion der Photonenenergie. Außerdem sind mögliche resonante Mehrphotonenübergänge für die Zentralwellenlängen 738 nm (blau), 810 nm (rot) und 878 nm (grün) gezeigt, sowie die Energieunschärfe eines einzelnen Photons.

Welcher Mehrphotonenprozess tatsächlich stattfindet, lässt sich anhand der laserpulsenergieabhängigen Ionenausbeuten abschätzen, welche in einer doppelt logarithmischen Auftragung in Abbildung 91 gezeigt sind. Dabei sind Daten für eine Zentralwellenlänge von 738 nm in blau, für 810 nm in rot und für 878 nm in grün dargestellt. Die Steigungen der linearen Anpassungen der gemessenen Ionenausbeuten sind 2.6 bei 738 nm, 4.6 bei 810 nm und 6.7 bei 878 nm, und weisen damit auf einem Drei-, Fünf- und Sieben-Photonenprozess hin.



**Abbildung 91:** Ionenausbeuten des Mutterions von PO in Abhängigkeit der Laserpulsenergie für die Zentralwellenlängen 738 nm (blau), 810 nm (rot) und 878 nm (grün) in doppelt logarithmischer Auftragung <sup>110</sup>.

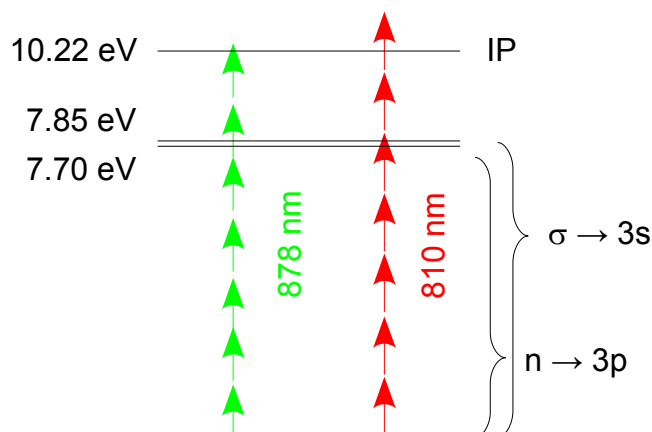
Wie lassen sich die gemessenen CD in Ionenausbeuten, der CD in Ein-Photonenabsorption sowie die Laserpulsenergieabhängigkeit der Ionenausbeuten von PO zusammen verstehen?

Drei Photonen bei 738 nm entsprechen einer Energie von 5.04 eV, was einer Ein-Photonenwellenlänge von 246 nm entspricht, bei der keine Absorption von PO mit Hilfe eines kommerziellen CD-Spektrometers (JASCO J810) gemessen werden konnte. Eine Energie von 5.04 eV liegt deutlich unter der Ionisationsenergie von 10.22 eV <sup>177</sup>. Sowohl die Keldysh-Parameter <sup>110</sup> als auch die Massenspektren (vgl. Fehler: Referenz nicht gefunden) weisen auf eine MPI hin. Entsprechend zeigt die geringe Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Laserpulsenergie, dass es für die hier verwendeten Laserparameter (20  $\mu\text{J}$ , 738 nm) wahrscheinlich zu Sättigungseffekten kommt oder bereits TI am Ionisationsprozess beteiligt ist <sup>z. B. 178</sup>. Bei dieser Wellenlänge konnte kein signifikanter CD in Ionenausbeuten für (*R*)-PO gemessen werden, weshalb die folgende Diskussion der Ergebnisse bei den Zentralwellenlängen 810 nm und 878 nm für die Chiralitätsanalyse interessanter ist.

Bei 810 nm könnte ein (5+2)-REMPL mit Fünf-Photonenanregung des  $n \rightarrow 3p$  und/oder

des  $\sigma \rightarrow 3s$  Übergangs (Abbildung 90) stattfinden. Diese Interpretation wird gestützt durch die Resultate der Untersuchungen der laserpulsenergieabhängigen Ionenausbeuten. Da sieben Photonen mit einer Energie von 1.53 eV (810 nm) insgesamt eine Energie von 10.71 eV aufweisen (ohne zusätzliche Betrachtung der Energieunschärfe von 0.06 eV pro Photon) kann die Ionisationsenergie von PO klar überschritten werden (vgl. Abbildung 29). Ausgehend von diesem Ionisationsmechanismus ist der gemessene CD-Wert von  $2.2\% \pm 0.9\%$  für (*R*)-PO der erste Beweis, dass eine enantiosensitive Chiralitätsanalyse auch mit hoch nicht-linearen optischen Prozessen (hier in einem Fünf-Photonenübergang) möglich ist. Wie Experimente und theoretische Untersuchungen an 3-MCP zeigen konnten, ändert sich für bestimmte elektronische Anregungen das Vorzeichen des CD-Effektes bei einem Übergang von einer Ein-Photonen- in eine Zwei-Photonenanregung<sup>41,42,65</sup>. Daher ist interessant, dass für die angeregten Übergänge ( $n \rightarrow 3p$  und/oder  $\sigma \rightarrow 3s$ ) der CD-Wert in Ein-Photonenabsorption und der CD in Ionenausbeuten in der wahrscheinlich vorliegenden Fünf-Photonenanregung das gleiche Vorzeichen zeigen. Betrachtet wird nun der Betrag des CD-Effekts. Für eine Photonenenergie von 7.7 eV (fünf Photonen bei 810 nm) beträgt der Anisotropiefaktor in Ein-Photonenabsorption in etwa 0.3%, und ist damit eine Größenordnung kleiner als der gemessene CD in Ionenausbeuten. Folglich wird für die hier erhaltene nicht-lineare optische Chiralitätsanalyse der CD-Effekt im Vergleich mit der linearen Absorptionsspektroskopie deutlich verstärkt.

Die lineare Anpassung laserpulsenergieabhängigen Ionenausbeuten in doppelt logarithmischer Auftragung bei einer Wellenlänge von 878 nm weist auf einen Ionisationsprozess mit sieben Photonen hin. Mit einer Photonenenergie von 1.41 eV und einer Energieunschärfe von 0.06 eV pro Photon erreichen sieben Photonen insgesamt  $9.87 \text{ eV} \pm 0.42 \text{ eV}$  und können damit die Ionisationsenergie von PO (10.22 eV) überschreiten. Für 878 nm findet anscheinend eine reine MPI ohne resonante Zwischenstufen statt (vgl. Abbildung 29). Damit zeigt der gemessene CD in Ionenausbeuten von  $1.9\% \pm 1.1\%$  bei dieser Wellenlänge, dass CD-Effekte in einem Sieben-Photonenprozess messbar sind und sogar in nicht-resonanter MPI auftreten können. Zum besseren Verständnis sind die diskutierten Ionisationsprozesse bei Zentralwellenlängen von 810 nm und 878 nm in Abbildung 92 illustriert.



**Abbildung 92:** Die Ionisation von PO bei 810 nm findet wahrscheinlich in einem (5+2)-REMPI und bei 878 nm in einer reinen MPI mit sieben Photonen statt.

Dabei ist das Ionisationspotential (IP), sowie die Anregungen  $n \rightarrow 3p$  und  $\sigma \rightarrow 3s$  mit den entsprechenden Energien gezeigt. Daraus wird wiederum ersichtlich, dass die Ionisation bei 878 nm tatsächlich ohne resonante Zwischenstufen auskommt, während die Ionisation mit 810 nm auch über eine (5+2)-REMPI stattfinden könnte. Weiterhin ist bemerkenswert, dass die CD-Werte bei 810 nm und 878 nm sowohl in Vorzeichen wie auch im Betrag gut übereinstimmen. Das könnte darauf hinweisen, dass beide CD-Werte tatsächlich der gleichen nicht-resonanten MPI entstammen, und die geringere Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Laserpulsenergie bei 810 nm auf einen Sättigungseffekt hinweist. Auch werden für die Fragmentationen bei diesen Wellenlängen ein ähnliches Verhalten in den CD-Werten beobachtet, was diese Interpretation stützt (vgl. Kapitel 4.2.2.1). Ob die CD-Effekte für 878 nm und 810 nm tatsächlich aus dem gleichen Prozess resultieren, kann anhand der vorliegenden Daten nicht abschließend geklärt werden. Dafür müssten Anregungs-Abfrage Experimente durchgeführt werden. Würden diese eine Population von angeregten Zuständen nachweisen, würde eine REMPI vorliegen.

Aufgrund der hohen Intensität der fs-Laserpulse im Fokus des Massenspektrometers kann es zu einer Änderung des Ionisationspotentials durch das ponderomotive Potential kommen. Daraus resultiert außerdem eine Verschiebung der elektronischen Zustände des PO<sup>96,179</sup>. Für die vorgestellten Experimente bei 810 nm und 878 nm ist  $U_p \approx 0.4 \text{ eV}$ , wodurch sowohl das Ionisationspotential als auch die, durch die möglichen  $n \rightarrow 3p$  und

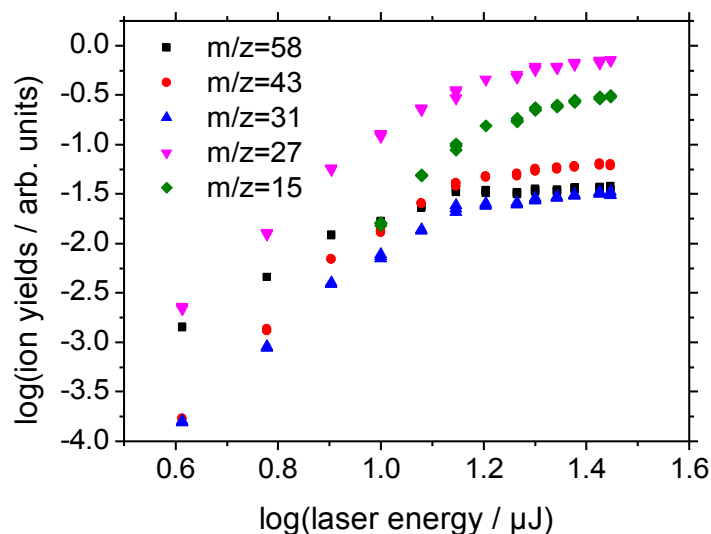


$\sigma \rightarrow 3s$  Übergänge, angeregten Rydberg-Zustände verschoben werden. Daher ist eine genaue Identifikation der elektronischen Übergänge erschwert und eine eindeutige Zuordnung von resonanten und nicht-resonanten Anregungen nicht möglich.

Um mehr über den Einfluss der Laserpulsparameter auf die beschriebenen CD-Effekte zu erfahren, wurden weitere Untersuchungen bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm durchgeführt, welche im Anschluss vorgestellt werden.

#### **4.2.2.1      *CD in Ionenausbeuten der Fragmentionen von PO***

Für die folgenden CD in Ionenausbeuten wurden verstärkte Laserpulse in einem 4-f Pulsformer auf typischerweise 40 fs verkürzt, und anschließend in ihrer Phase manipuliert. Im Vergleich mit den oben aufgeführten Experimenten, bei denen der Strahlengang durch den TOPAS geleitet wurde, ist für die folgenden Experimente ein deutlich größerer Strahldurchmesser und damit eine höhere Intensität im Fokus des Flugzeitmassenspektrometers vorhanden. Daher wurden die CD-Werte bei typischerweise 10  $\mu\text{J}$  (anstatt 25  $\mu\text{J}$ , vgl. Kapitel 4.2.2) bestimmt. Dabei reduziert sich die Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Laserpulsenergie. Die entsprechenden Steigungen in einer doppelt logarithmischen Auftragung weisen nun auf einen Drei-<sup>158,180</sup> bis Vier-Photonenprozess hin (vgl. Tabelle 4.3), was auf einen deutlicheren Sättigungseffekt oder einen größeren Anteil von TI hinweist. Entsprechend zeigt Abbildung 93 die Ausbeuten einiger von PO gebildeter Ionen als Funktion der Laserpulsenergie in doppelt logarithmischer Auftragung.



**Abbildung 93:** Ionenausbeuten von (*R*)-PO als Funktion der Laserpulsenergie in doppelt logarithmischer Auftragung.

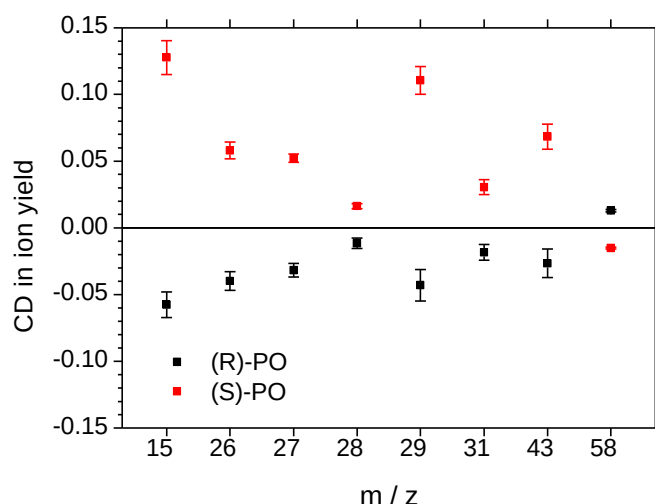
Die Steigung des linearen Verlaufs bis 10  $\mu\text{J}$  gibt für reine MPI-Prozesse wiederum Aufschluss über die Anzahl der in der Ionisation beteiligten Photonen. Oberhalb von 16  $\mu\text{J}$  ( $\approx 10^{1.2}$ ) werden die Ionenausbeuten kaum noch von der Laserpulsenergie beeinflusst. Die erhaltenen Steigungen sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben.

**Tabelle 4.3:** Abhängigkeit der Ionenausbeuten für unterschiedliche Ionen von (*R*)-PO und Ox im linearen Bereich der doppelt logarithmischen Auftragung.

Ion / m/z	58	44	43	31	28	27	26	15
Steigung	2.6	3.2	4.7	4.2	4.1	4.4	4.9	6.2

Abbildung 94 zeigt den CD in Ionenausbeuten für das Mutterion von PO ( $m/z = 58$ ) sowie einer Reihe von Fragmentionen. Im Vergleich mit den Ergebnissen bei höherer Pulsdauer und größerem Fokus (Abbildung 89) zeigt sich, dass die Mutterionen von (*R*)- und (*S*)-PO etwas geringere CD-Werte zeigen ( $1.3\% \pm 0.08\%$  bzw.  $-1.5\% \pm 0.06\%$ ).

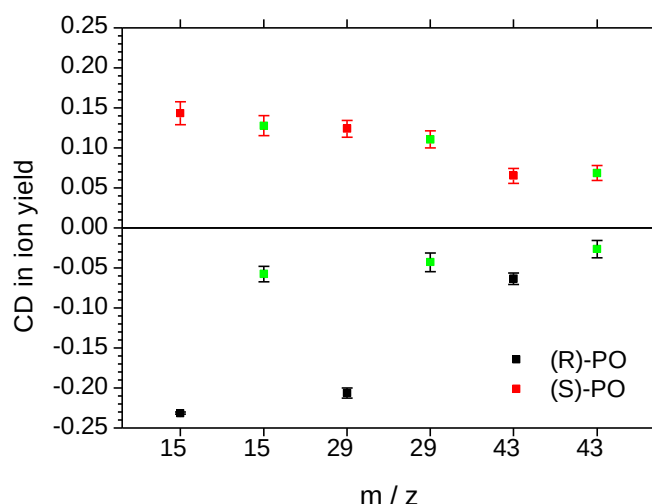




**Abbildung 94:** CD in Ionenausbeuten der Enantiomere von PO als Funktion von  $m/z$ . Die Fragmente mit  $m/z = 15, 29$  und  $43$  zeigen sowohl für die chirale Substanz als auch für die achirale Referenz ein Signal. Die Intensitäten der Referenz wurden bei dieser Auftragung mit in die Berechnung des CD Wertes einbezogen und nicht zusätzlich abgezogen.

Aufgrund der geringeren Laserpulsenergieschwankungen des Verstärkers (im Vergleich zur Verwendung des TOPAS) sind die erhaltenen experimentellen Fehler deutlich reduziert.

Da auf den CD-Effekt des Mutterions bei 810 nm bereits eingegangen wurde, werden im Folgenden vor allem die CD in Ionenausbeuten der Fragmente betrachtet. Die Fragmente für  $m/z = 43, 29$  und  $15$  zeigen sowohl für Propylenoxid als auch für die Referenz Oxiran Signale. Werden die entsprechenden Referenzsignale herausgerechnet (vgl. Kapitel 3.5.1) so werden die nicht-markierten Werte in Abbildung 95 erhalten. Die grün markierten Werte entsprechen denen in Abbildung 94 und wurden nicht in Bezug auf die Referenzsignale korrigiert.



**Abbildung 95:** Die grün markierten CD Werte entsprechen den Werten aus Abbildung 94 und wurden nicht im Bezug auf die Referenzsignale korrigiert. Die nicht markierten Werte wurden durch Abzug der Referenzionenausbeuten erhalten.

Für  $m/z = 15$  und  $29$  werden durch die Korrektur der Referenzsignale CD-Werte erhalten, welche deutlicher unsymmetrisch zu einem CD-Wert von null sind. Entsprechend zeigen diese Daten, dass ein Herausrechnen der Signalintensität der Referenz für die hier gezeigte Daten nicht sinnvoll ist. Vielmehr scheint es, dass unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen der Unterschied in den Ionenausbeuten für  $m/z = 43$ ,  $29$  und  $15$  ausschließlich von der chiralen Substanz gebildet wird. Lediglich die Korrektur systematischer Abweichungen durch Abziehen des CD-Wertes des Mutterions von Oxiran ist erforderlich um zu einem CD-Wert von null symmetrische CD in Ionenausbeuten zu erhalten.

Im Folgenden wird auf die Werte der Fragmentionen im Detail eingegangen. Mit Ausnahme für das Ion mit  $m/z = 28$  sind die CD-Effekte der Fragmente deutlich größer als die CD-Werte des Mutterions. Da für die Fragmentierung generell mehr Photonen benötigt werden (vgl. Tabelle 4.3), könnte dieser Effekt auf eine weitere Verstärkung des CD in Ionenausbeute durch die zusätzlich beteiligten Photonen sprechen.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass alle Fragmente das gleiche Vorzeichen in ihrem CD-Effekt zeigen, dieses aber sich vom Vorzeichen des Mutterions unterscheidet. Während der CD in Ionenausbeuten von (R)-PO für  $m/z = 58$  positiv ist, sind die CD-Werte

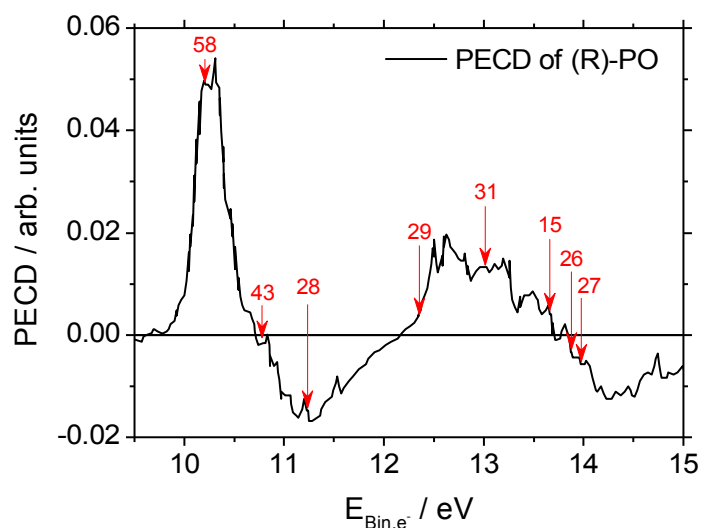
für alle Fragmentationen negativ. Erwartungsgemäß zeigt (S)-PO betragsmäßig ähnliche Werte mit umgekehrtem Vorzeichen. Für die Chiralitätsanalyse in einer (1+2)-REMPI von 3-MCP zeigen der CD in Ionenausbeuten des Mutterions und des Fragmentions immer das gleich Vorzeichen<sup>40,56</sup> (vgl. Kapitel 4.1). Der bei PO in der MPI bei 810 nm gefundene Unterschied der CD-Effekte für Mutterion und Fragmention ist daher höchst interessant und weist darauf hin, dass Mutterion und Fragmentionen in unterschiedlichen Reaktionskanälen gebildet werden. Daher ist offensichtlich nicht nur die Ionisation des PO sensitiv für die Drehrichtung der zirkular polarisierten Strahlung, sondern auch die Fragmentation des Mutterions für LCP und RCP unterschiedlich effizient. Diese Experimente sind die ersten, welche einen Unterschied in dem CD in Ionenausbeuten von Mutterion und Fragmention nachweisen konnten<sup>158</sup>. Weiterhin wird dieser Effekt auch für 878 nm erhalten, was wiederum darauf hindeutet, dass die CD-Effekte bei 810 nm und 878 nm beide aus dem gleichen Ionisationsprozess resultieren. Wie kann das unterschiedliche Vorzeichen von Mutterion und Fragmentionen verstanden werden?

Im Folgenden werden unterschiedliche Experimente und Hypothesen zur Klärung dieser Frage herangezogen. Dabei wird auch versucht abzuschätzen inwieweit der entsprechende Erklärungsansatz anwendbar ist, oder ob fundamentale Gründe gegen den Ansatz vorliegen.

## Vergleich mit der Photoelektronenspektroskopie

Zunächst wird auf Chiralitätsanalysen in der Literatur eingegangen, bei welchen ebenfalls der CD-Effekt in der Ionisation gemessen wurde. In der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie erfolgt die Emission der Elektronen aus bestimmten Molekülorbitalen (je nach Bindungsenergie) heraus. Anhand von PECD-Experimenten mit PO ist bekannt, dass die Geometrie der chemischen Umgebung dieser Orbitale den gemessenen CD-Effekt auch in seinem Vorzeichen beeinflussen kann<sup>176</sup>. Turchini *et al.* haben PECD-Werte in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen von den Enantiomeren von PO aufgenommen<sup>176</sup>. Aus den kinetischen Energien lässt sich anhand der eingestrahnten Photonenenergie (22 eV) die Bindungsenergie bestimmen. In Abbildung

96 ist der aus Referenz <sup>176</sup> digitalisierte PECD als Funktion der Bindungsenergie aufgetragen. Außerdem sind die Aufttrittsenergien der Fragmentationen von PO aus einer Ein-Photonenionisation bekannt <sup>181</sup>.



**Abbildung 96:** PECD von (*R*)-PO in Abhängigkeit der Bindungsenergie, digitalisiert aus Referenz <sup>176</sup>. Durch Pfeile sind die Aufttrittsenergien der Ionen mit  $m/z = 58, 43, 31, 29, 28, 27, 26$  und  $15$  aus Referenz <sup>181</sup> markiert.

Entsprechend sind diese Energien in Abbildung 96 für die Ionen mit  $m/z = 58, 43, 31, 29, 28, 27, 26$  und  $15$  rot markiert. Nimmt man an, dass alle Ionen in ihrem Grundzustand gebildet werden, so lässt sich den Ionen entsprechend ein PECD-Wert zuordnen.

Für das Mutterion wird von Turchini *et al.* ein CD-Effekt von 5% für (*R*)-PO gemessen, in erstaunlich guter Übereinstimmung mit dem CD in Ionenausbeuten von etwa 2% <sup>110,176</sup>. Für die unterschiedlichen Fragmente werden allerdings sowohl positive als auch negative Werte bestimmt, während der CD in Ionenausbeuten für alle Fragmentationen negativ ist. Prinzipiell wäre denkbar, dass alle Fragmentationen aus dem gleichen Molekülorbital heraus gebildet werden, und entsprechend in stark angeregten Zuständen vorkommen, was aufgrund der damit verbunden Energie unwahrscheinlich erscheint <sup>158</sup>.

Allerdings gibt es auch fundamentale Unterschiede in den Experimenten der vorliegenden Arbeit und den PECD-Studien. Der PECD ist ausschließlich mit elektrischen Dipolübergängen erklärbar, während in der Chiralitätsanalyse in Mehrphotonenprozessen

generell auch magnetische und komplexere elektronische Übergänge vorliegen werden (vgl. Kapitel 2.6.1). Weiterhin ist der PECD nur in einer winkelaufgelösten Messung detektierbar, während der CD in Ionenausbeuten ohne Ortsauflösung gemessen wurde, was einer Integration über alle Winkel entspricht. Auch der CD-Effekt in der Gesamtionenausbeute der betrachteten Signale ist für PO ungleich null (vgl. Abbildung 102). Ein PECD-Signal ist, nach heutigem Verständnis, ohne Ortsauflösung nicht messbar<sup>127,128,136</sup>. Damit, und aufgrund der oben angeführten Unterschiede in den CD-Werten erscheint es höchst unwahrscheinlich, dass die beobachteten CD-Effekte der Fragmentationen über die gleichen Prozesse gebildet werden wie die PECD-Werte.

### Vergleich mit Messungen des TPCD von 3-MCP

Ein Unterschied in den Vorzeichen des CD in Ionenausbeuten für das Mutterion und für ein Fragmention wurde auch für einen TPCD von (*R*)-3-MCP gemessen<sup>44</sup>. Für einen  $n \rightarrow 3p$  Übergang wurde für das Mutterion ein CD-Wert von  $-0.8\% \pm 0.1\%$  erhalten, während das Fragmention mit  $m/z = 69$  einen CD-Wert von  $5.4\% \pm 0.1\%$  zeigte<sup>44</sup>. Der  $n \rightarrow 3s$  Übergang in TPCD-Experimenten hingegen zeigt eine Übereinstimmung der CD-Werte von Mutterion und Fragmention<sup>41,44</sup>. Daher scheint der beobachtete Vorzeichenunterschied im CD-Wert des Mutterions und der Fragmentionen nicht generell für die nicht-lineare Chiralitätsanalyse zu gelten. Wie erläutert wurde, zeigen die CD in Ionenausbeuten nicht die Chiralität des entsprechenden Ions an sich, sondern geben eine chirale Information über den Bildungsprozess dieses Ions. Daher weisen die gefundenen CD-Werte der Fragmente von PO zunächst einmal auf Unterschiede in den Bildungsprozessen der Fragmentationen und des Mutterions hin. Aufgrund der kurzen Pulsdauer der verwendeten fs-Laserpulse ist bei der Bildung der Fragmente zu erwarten, dass zunächst das Mutterion gebildet wird und dieses anschließend zerfällt (AID-Mechanismus, vgl. Kapitel 2.4). Eine vorangehende Dissoziation und anschließende Ionisation der Fragmente (ADI-Mechanismus) hingegen ist für die fs-LIMS unwahrscheinlich. Folglich wird das Mutterion direkt aus dem neutralen PO entstehen, während die Fragmente aus dem Mutterion von PO gebildet werden. Weist das Mutterion



eine zum neutralen PO unterschiedliche Chiralität auf, könnte das die Unterschiede in den Vorzeichen von Mutterion und Fragmention erklären. Dieser Erklärungsansatz wird auch in den Messungen des TPCD von 3-MCP diskutiert, bei denen ein vergleichbarer Effekt gefunden wurde <sup>44</sup>. Allerdings müssten die entsprechenden CD-Werte, welche für die Fragmente aus dem Mutterion resultieren, die chirale Information bei der Bildung des Mutterions überkompensieren. Zur Bestimmung der Chiralität des Mutterions aus den CD in Ionenausbeuten der Fragmente müsste also der CD in Ionenausbeute des Mutterions zusätzlich kompensiert werden. Daher würden sehr große Effekte für die Chiralität des Mutterions resultieren.

### **Besonderheiten der Ionisation mit fs-Laserpulsen**

Wie im obigen Abschnitt erwähnt, wurden ähnliche Effekte in ns-LIMS für den TPCD von 3-MCP berichtet <sup>44</sup>, im vorliegenden Fall der Chiralitätsanalyse von PO werden aber auch die Besonderheiten der fs-LIMS eine Rolle spielen. Auch weil nicht-lineare optische Prozesse vergleichbarer Ordnung kaum mit ns-Laserpulsen realisierbar erscheinen. Es erscheint folglich naheliegend, dass der Unterschied in den Vorzeichen von Mutterionen und Fragmentionen eine Eigenschaft der Chiralitätsanalyse mittels nicht-resonanter MPI ist. Schließlich könnte das gleiche Vorzeichen der CD-Effekte der Fragmente untereinander einen Hinweis auf die Ursache der beobachteten CD in Ionenausbeuten geben. Für Experimente mit fs-Laserpulsen ist bekannt, dass statt der Anregung eines bestimmten Zustandes tatsächlich eine Anregung in eine Überlagerung unterschiedlicher elektronischer Zustände stattfindet <sup>71,72,158</sup>. Die Ausbildung eines solchen elektronischen Wellenpaketes im neutralen PO könnte in der Bildung von Fragmenten mit gleichen Vorzeichen im CD in Ionenausbeuten resultieren, während das Mutterion durch eine direkte Ionisation aus einem Zustand (z. B. dem Grundzustand) von PO gebildet wird. Allerdings wurde in den zitierten Literaturarbeiten generell mit deutlich kürzeren Laserpulsen gearbeitet, welche nur eine geringe Zahl optischer Zyklen innerhalb der Laserpulsdauer (5 fs <sup>72</sup> und 4 fs <sup>71</sup>) aufweisen. Ob diese Ausbildung einer Überlagerung mehrerer elektronischer Zustände für die beobachteten Effekte verantwortlich ist, ist daher

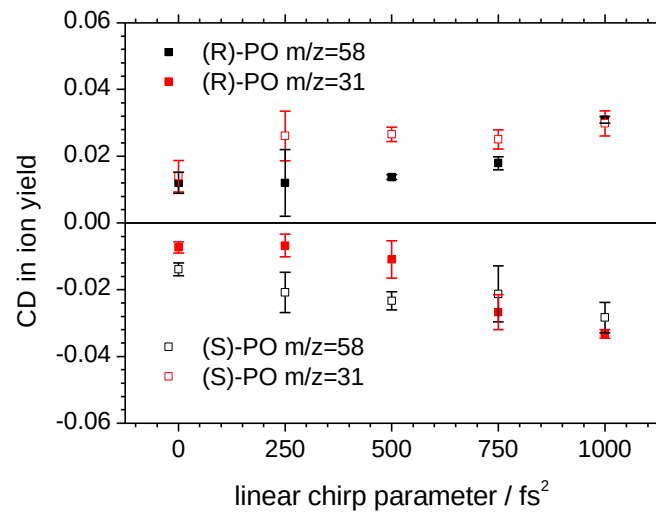
schwierig abzuschätzen.

Allgemein bleibt festzuhalten, dass ohne theoretische Hilfestellungen das Verstehen der CD-Effekte aus nicht-linearen Prozesse mit solch hoher Ordnung nicht vollständig möglich ist. Um dennoch mehr über die Eigenschaften des CD in Ionenausbeuten von Mutterion und Fragmentionen von PO im NIR zu erfahren, wurden Chiralitätsanalysen mit unterschiedlichen Pulsformen und Laserpulsenergien durchgeführt, deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln gezeigt werden.

#### **4.2.2.2 Pulsdauerabhängigkeit des CD in Ionenausbeuten von PO**

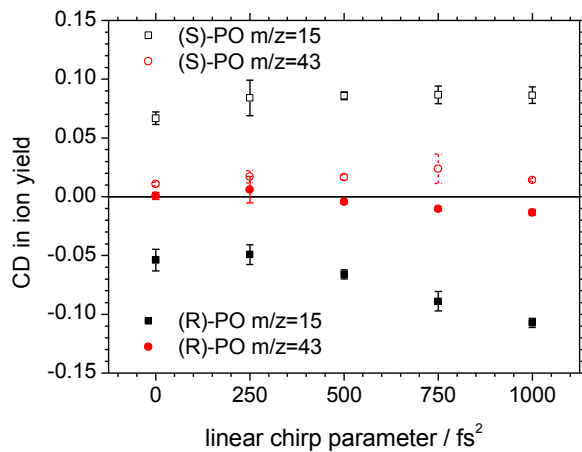
Zur Untersuchung des Einflusses der Pulsform auf die CD-Werte von (R)- und (S)-PO wurden quadratische Phasenänderungen (lineare Chirps) durch den SLM im 4-f Pulsformer Aufbau aufgeprägt. Damit die CD-Werte der ausgewerteten Ionen klar erkennbar bleiben, werden die Ergebnisse dieser Untersuchung auf mehrere Abbildungen aufgeteilt. Abbildung 97, Abbildung 98 und Abbildung 99 zeigen den CD in Ionenausbeuten unterschiedlicher von PO gebildeter Ionen als Funktion des linearen Chirpparameters. Die CD-Werte sind nur für positive Chirpparameter dargestellt. Wie bei 3-MCP (vgl. Kapitel 4.1.4) in (1+2)-REMPI unterscheiden sich die CD in Ionenausbeuten für positive und negative Chirps nicht signifikant. Die Effekte werden offensichtlich wiederum durch die Pulsdauer bedingt. Auch in den Ionensignalen der Mutterionen von PO und Ox kann keine Erhöhung der Ausbeute für gechirpte Laserpulse gefunden werden, wie es für Ethan gezeigt werden konnte <sup>148</sup>.

In Abbildung 97 sind die CD-Werte für das Mutterion ( $m/z = 58$ ) und das Fragmention mit  $m/z = 31$  gezeigt. Im betrachteten Bereich von  $0 \text{ fs}^2 - 1000 \text{ fs}^2$  steigt der Betrag der CD-Werte deutlich an. Vor allem für das Mutterion entspricht der Anstieg von etwa 1.5% auf 3% einer Verdopplung des CD in Ionenausbeuten. Das Fragmention zeigt vergleichbare Werte mit inversem Vorzeichen.

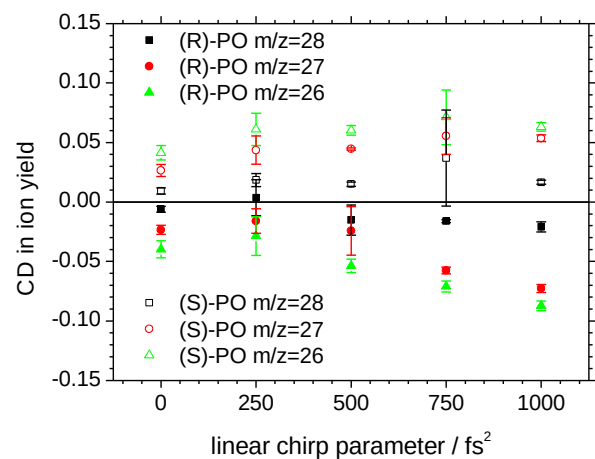


**Abbildung 97:** CD in Ionenausbeuten von (R)- und (S)-PO, sowohl für das Mutterion ( $m/z = 58$ ) als auch das Fragmention mit  $m/z = 31$ .

Auch für die Fragmentionen mit  $m/z = 28$ ,  $27$  und  $26$  (Abbildung 99) sowie  $m/z = 43$  und  $15$  (Abbildung 98) wird ein Anstieg des Betrages des CD-Effektes beobachtet, welcher allerdings weniger stark ausgeprägt ist.



**Abbildung 98:** CD in Ionenausbeuten von (R)- und (S)-PO für Fragmentionen mit  $m/z = 43$  und  $15$ . Dabei wurde das, dem entsprechenden  $m/z$  überlagerte, Referenzsignal nicht berücksichtigt.



**Abbildung 99:** CD-Werte der Fragmente mit  $m/z = 28$ ,  $27$  und  $26$  sowohl für (R)- als auch für (S)-PO.

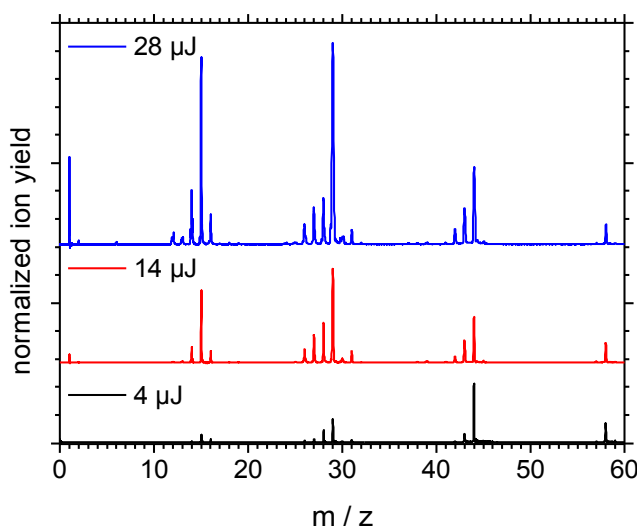
Der Einfluss des linearen Chirpparameters auf die CD-Werte von PO unterscheidet sich



klar im Vergleich zu der Abhängigkeit von 3-MCP. Das ist aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur beider Moleküle nicht sehr erstaunlich, welche sich bei 3-MCP als entscheidend für den Verlauf des CD-Wertes als Funktion des Chirpparameters herausstellte<sup>130</sup>. Für PO sind bisher keine theoretischen Untersuchungen des Einflusses des Chirpparameters bekannt, weshalb ein über die vorliegende Diskussion hinausgehendes Verständnis der Experimente derzeit nicht möglich ist.

#### 4.2.2.3 *Laserpulsenergieabhängigkeit des CD in Ionenausbeuten von PO*

In diesem Unterkapitel wird der Einfluss der Laserpulsenergie auf den CD-Effekt von PO bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm und einer Pulsdauer von 45 fs untersucht. Dabei wurden auch CD-Werte der Gesamtionenausbeute für alle ausgewerteten Signale bestimmt. Die Laserpulsenergie wurde zwischen 4 und 28  $\mu\text{J}$  variiert. Abbildung 100 zeigt zunächst exemplarisch Massenspektren einer Mischung von PO und Ox für unterschiedliche Laserpulsenergien.

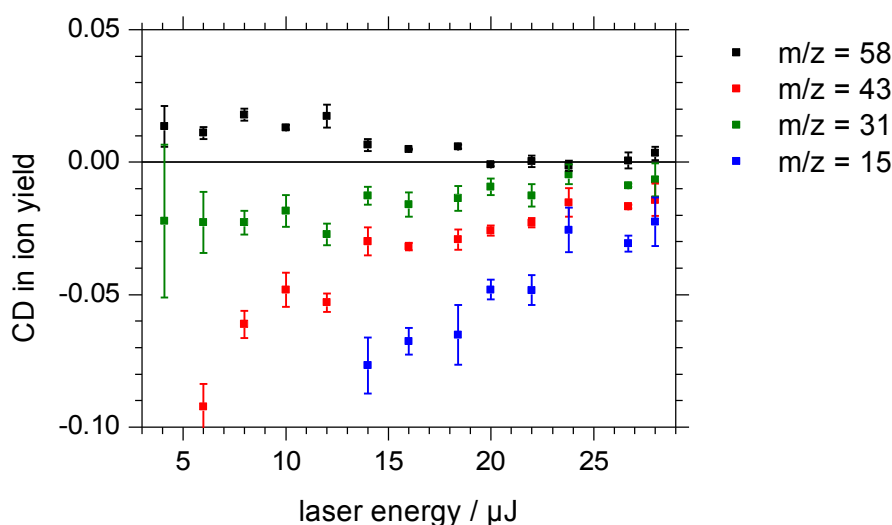


**Abbildung 100:** Massenspektren eines PO/Ox-Gemisches bei unterschiedlichen Laserpulsenergien. Die Ionenausbeuten wurden auf die Mutterionenausbeute von PO normiert und zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal verschoben.



Alle Ionenausbeuten wurden auf die Mutterionenausbeute von PO normiert. Deutlich zu erkennen ist die mit steigender Laserpulsenergie größer werdende Fragmentierung. Während für 4  $\mu\text{J}$  die Mutterionen von PO ( $m/z = 58$ ) und Ox ( $m/z = 44$ ) die höchsten Ausbeuten zeigen, sind für 28  $\mu\text{J}$  die intensivsten Signale die der Fragmente  $m/z = 29$  und 15.

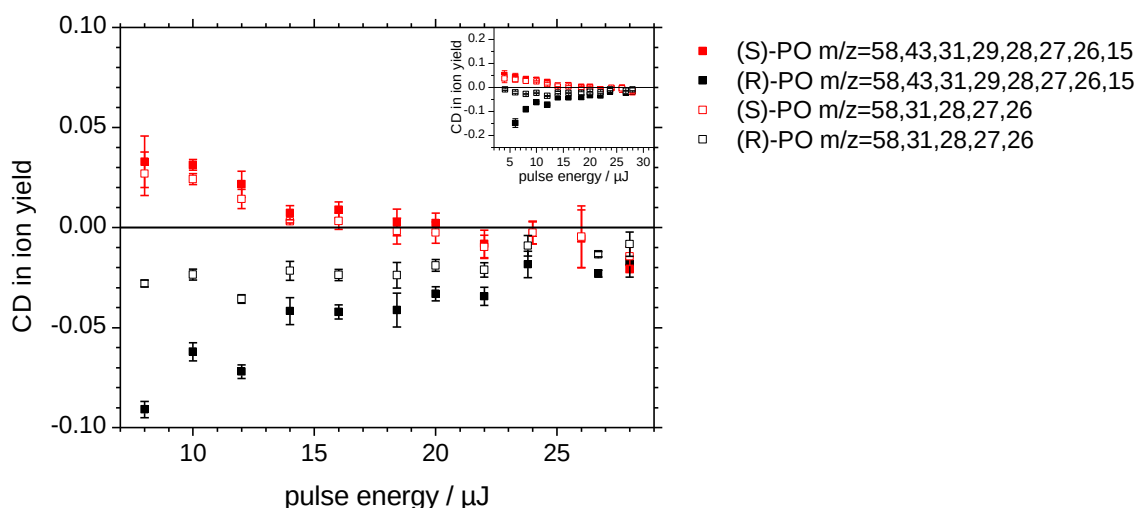
Um den Einfluss der Laserpulsenergie auf den CD in Ionenausbeuten zu zeigen, sind in Abbildung 101 die CD-Effekte einiger Signale von (*R*)-PO gezeigt. Die CD-Werte von (*S*)-PO unterscheiden sich wiederum in ihrem Vorzeichen von den CD-Werten von (*R*)-PO. Allerdings ist die Abhängigkeit von der Laserpulsenergie bei beiden Enantiomeren ähnlich. Mit ansteigender Laserpulsenergie nimmt der Betrag des CD in Ionenausbeuten für alle untersuchten Signale ab. Für das Mutterion lässt sich oberhalb von 20  $\mu\text{J}$  kein Unterschied mehr in den Ionenausbeuten für LCP und RCP feststellen. Der CD-Wert des Mutterions ist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit null für solch hohen Energien.



**Abbildung 101:** Einfluss der Laserpulsenergie auf die CD-Werte des Mutterions und einiger Fragmente von (*R*)-PO. Der Verlauf der Fragmente mit  $m/z = 29$ , 28, 27 und 26 (nicht dargestellt) unterscheidet sich nicht wesentlich.

Vor allem der Betrag des CD-Effekts der Fragmentionen mit  $m/z = 43$  und 15 steigt stark mit sinkender Pulsenergie an. Allerdings sind die Ionenausbeuten, vor allem für die Fragmente, bei geringen Laserpulsenergien sehr gering, was sich anhand der steigenden

experimentellen Schwankungen bemerkbar macht. Auch ist eine sinnvolle Analyse des Fragments mit  $m/z = 15$  unterhalb  $14 \mu\text{J}$  wegen zu geringer Ionenausbeuten nicht möglich. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen des CD in Ionenausbeuten von Mutterion und Fragmentionen von (*R*)- und (*S*)-PO ist es interessant, ob sich ein Unterschied in den Gesamtionenausbeuten aller ausgewerteten Signale für LCP und RCP ergibt. Daher wird in Abbildung 102 der CD der Gesamtionenausbeuten der untersuchten Ionen als Funktion der Pulsdauer dargestellt. Dabei werden für die ausgefüllten Symbole alle Ionen in Betracht gezogen. Um eventuelle zusätzliche Einflüsse der achiralen Referenz Oxiran bei den Ionenausbeuten für  $m/z = 43$ , 29 und 15 auszuschließen werden als unausgefüllte Symbole die CD-Werte der Gesamtionenausbeuten ohne diese Signale gezeigt.



**Abbildung 102:** CD in Ionenausbeuten als Funktion der Laserpulsenergie von (*R*)- und (*S*)-PO. Dabei wurden die Gesamtionenausbeuten der Signale mit  $m/z = 58, 43, 31, 29, 28, 27, 26$  und 15 berücksichtigt. Der Bereich für CD-Werte  $\pm 0.25$  ist als Einschub dargestellt.

Während für (*S*)-PO der Einfluss der Ionen mit  $m/z = 43, 29$  und 15 vernachlässigbar gering ist, zeigen sich für (*R*)-PO deutlichere Unterschiede der entsprechenden CD-Werte. Da die Drücke der Untersuchungen mit  $2.8 \cdot 10^{-5}$  mbar (für (*R*)-PO) und  $2.6 \cdot 10^{-5}$  mbar (für (*S*)-PO) und die Ionenausbeutenverhältnisse der Mutterionen des chiralen Analyten zu der achiralen Referenz recht ähnlich waren, lässt sich daraus schließen, dass die Partialdrücke des Analyten und der Referenz in beiden Experimenten vergleichbar waren. Es ist daher noch unklar wodurch der unterschiedliche Verlauf der Gesamtionenausbeuten

aller untersuchten Signale der Enantiomere von PO entsteht. Für kleine Energien (im Besonderen unter 10  $\mu\text{J}$ ) ist das Mutterion zwar das intensivste Signal, dennoch ist der CD-Effekt der Gesamtionenausbeuten für (*S*)-PO positiv und für (*R*)-PO negativ. Die größeren Unterschiede in den Ionenausbeuten für LCP und RCP, und damit die höheren CD-Werte, der Fragmentionen überkompensieren die geringeren Unterschiede welche das Mutterion zeigt, auch wenn das Mutterion die größten Ionenausbeuten zeigt.

Mit ansteigender Laserpulsenergie sinkt wiederum der CD-Effekt im Betrag und oberhalb von 24  $\mu\text{J}$  sind die Enantiomere von PO nicht mehr anhand des CD von einander zu unterscheiden. Offensichtlich wird der Unterschied in den Ionenausbeuten für LCP und RCP für hohe Pulsenergien sowohl für einzelne Ionen (Abbildung 101) wie auch für die Gesamtionenausbeuten (Abbildung 102) geringer. Das weist darauf hin, dass für hohe Intensitäten im Laserfokus Sättigungseffekte eine Unterscheidung der Enantiomere anhand des CD in Ionenausbeuten verhindern. Es werden also unabhängig von der Polarisation alle Moleküle im Fokus ionisiert. Ein ähnlicher Effekt konnte auch in der Chiralitätsanalyse mit ns-LIMS für 3-MCP beobachtet werden, bei welcher die Intensität im Fokus variiert wurde <sup>129</sup>.

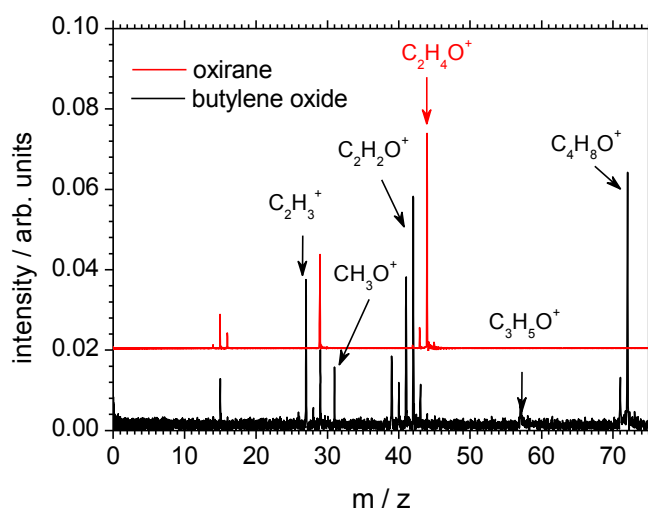
#### 4.2.3 Chiralitätsanalyse weiterer Epoxide

Nachdem für PO signifikante CD-Effekte bei Zentralwellenlängen von 810 nm und 878 nm nachgewiesen wurden, wurde in weiteren Experimenten untersucht, ob eine Unterscheidung von Enantiomeren anderer Epoxide anhand nicht-linearer CD-Effekte möglich ist. Dabei wurden sowohl (*R*)- und (*S*)-Butylenoxid <sup>182</sup>, (*R*)- und (*S*)-Phenylethylenoxid <sup>149,182</sup> als auch (*R,R*)- und (*S,S*)- sowie (*R,S*)- und (*S,R*)-1-Phenylpropylenoxid <sup>149</sup> untersucht. Da der CD in Ionenausbeuten von PO einen Unterschied im Vorzeichen von Mutterionen und Fragmentionen zeigte, war im Besonderen von Interesse ob die Konstitutionsisomere des 1-Phenylpropylenoxid unterschiedliche Effekte in den CD-Werten der Fragmentionen zeigen. Die folgenden Ergebnisse wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Maik Schöninger <sup>182</sup> und der Masterarbeit von Nicola Reusch <sup>149</sup> erhalten.

#### 4.2.3.1 CD in Ionenausbeute von Butenoxid bei 800 nm

Die Untersuchung der Enantiomere von Butenoxid wurde, wie die Untersuchung des Propylenoxids, mit Laserpulsen mit einer Zentralwellenlänge im NIR-Spektralbereich durchgeführt. Die Ionisationsenergie von BO ist mit 10.15 eV<sup>183</sup> etwas geringer als die von PO, was mit einem größeren Hyperkonjugationseffekt der Ethylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe erklärt werden kann<sup>183</sup>. Aufgrund des gleichen Chromophors von PO und BO sollten ähnliche elektronische Übergänge zugänglich sein, allerdings konnten keine Literaturarbeiten in Bezug auf die Chiralitätsanalyse von BO gefunden werden. Daher lässt sich diese Abschätzung nicht verifizieren.

Zur Referenzierung wurde ebenfalls Oxiran verwendet. Abbildung 104 zeigt die Massenspektren von chiralem (S)-BO und achiralem Ox bei 800 nm. Es lassen sich beide Mutterionen analysieren und auch mehrere Fragmentensignale von BO zeigen keine Interferenz mit Signalen des Oxiran.

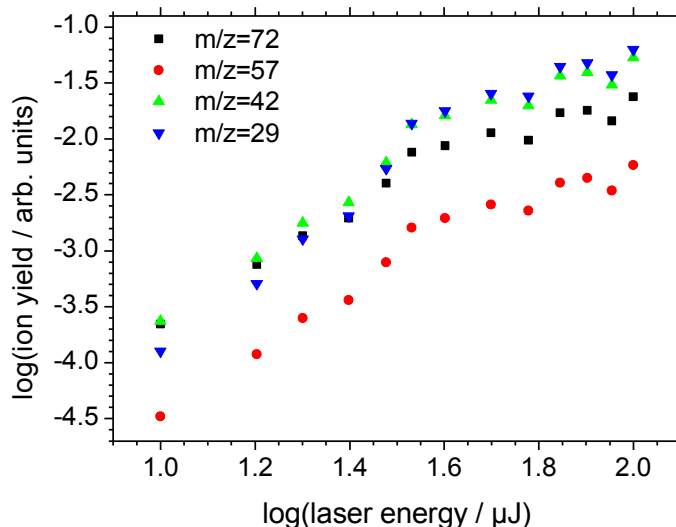


**Abbildung 103:** Massenspektren von (S)-BO (10  $\mu$ J,  $3.8 \cdot 10^{-6}$  mbar) und Ox (10  $\mu$ J,  $11 \cdot 10^{-6}$  mbar) bei 800 nm. Für einige Signale sind außerdem mögliche Summenformeln der entsprechenden Ionen gezeigt.

Weiterhin wurde der Einfluss der Laserpulsenergie auf die Ionenausbeuten untersucht. Die gemessenen Ausbeuten in Abhängigkeit der Pulsenergie sind in Abbildung 104 in doppelt



logarithmischer Auftragung für einige Signale gezeigt. Aus dem linearen Abschnitt der doppelt logarithmischer Auftragung der Ionenausbeuten wurden die Steigungen bestimmt, um abzuschätzen wie viele Photonen im Ionisationsprozess beteiligt sind.



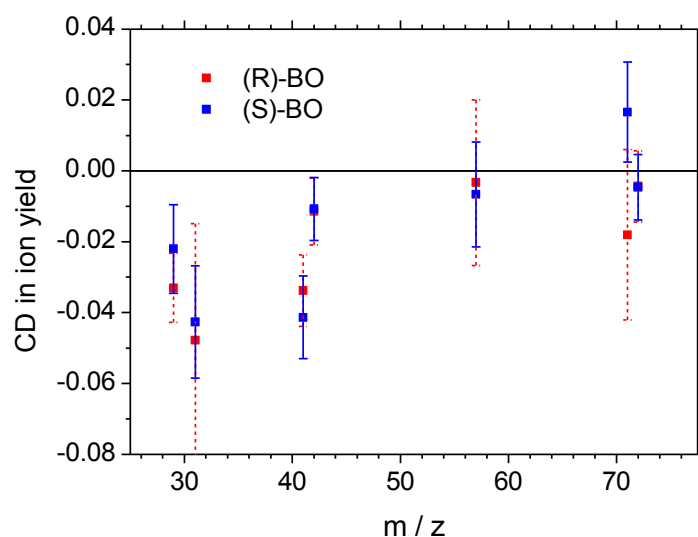
**Abbildung 104:** Doppelt logarithmische Auftragung der Ausbeuten einiger Ionen in Abhängigkeit der Laserpulsenergie.

Wie bei PO (vgl. Kapitel 4.2.2) werden für das Mutterion Drei-<sup>182</sup> und Vier-Photonenprozesse (Tabelle 4.4) erhalten, was wiederum auf einen Sättigungseffekt und/oder vorhandene TI hinweist. Auch für BO weist die Bildung der Fragmente eine größere Abhängigkeit von der Laserpulsenergie auf, was anhand höherer Steigungen deutlich wird.

**Tabelle 4.4:** Abhängigkeit der Ausbeuten für unterschiedliche Ionen von (S)-BO im linearen Bereich der doppelt logarithmischen Auftragung.

Ion in m/z	72	57	42	41	31	29
Steigung	2.8	3.0	3.2	3.3	3.5	3.7

Aufgrund der offensichtlichen Ähnlichkeit in den bisherigen Ergebnissen von PO und BO wäre zu erwarten, dass beide unter ähnlichen experimentellen Bedingungen CD-Effekte zeigen. Allerdings zeigen die CD in Ionenausbeuten bei einer Wellenlänge von 800 nm keinen Unterschied für (S)- und (R)-BO, wie aus Abbildung 105 ersichtlich wird.



**Abbildung 105:** CD in Ionenausbeuten des Mutterions ( $m/z = 72$ ) und Fragmentionen mit  $m/z = 57$ ,  $42$  und  $29$  von (S)- und (R)-BO.

Wieso ist eine Chiralitätsanalyse für PO im NIR-Spektralbereich möglich, während die Enantiomere von BO keinen Unterschied in den CD-Werten zeigen?

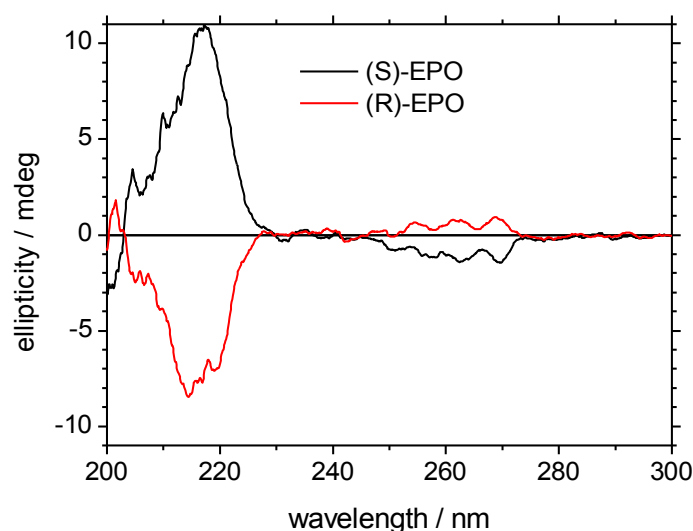
Wahrscheinlich lässt sich dieses Ergebnis mit den zirkularen Anteilen des Polarisationszustandes der fs-Laserpulse erklären. Diese waren in der Untersuchung von BO 96% für LCP und 79% für RCP<sup>182</sup>. Bei gleicher Laserpulsenergie werden für zirkular polarisierte Strahlung generell geringere Ionenausbeuten beobachtet<sup>45,184</sup>, was unter anderem auf eine Verringerung der elektrischen Feldstärke zurückzuführen ist<sup>45,150</sup>. Folglich werden, unabhängig von der Chiralität eines Moleküls, für RCP mit 79% zirkularem Anteil mehr Ionen erzeugt werden, als für LCP mit einem zirkularen Anteil von 96%. Anscheinend, ist für die Analyse von BO die achirale Referenz nicht mehr in der Lage einen solch deutlichen Unterschied in den zirkularen Anteilen zu kompensieren, und damit signifikante Unterschiede in den CD-Werten von (S)- und (R)-BO zu ermöglichen. Weiterhin ist dabei interessant, dass die Fragmente mit  $m/z < 50$  beider Enantiomere negative CD-Werte zeigen. Wie oben besprochen werden die Ionenausbeuten für RCP aufgrund des Polarisationsunterschiedes größer sein als für LCP. Daraus wird ein negativer CD in Ionenausbeuten resultieren. Wie die Ergebnisse von PO zeigen, sind die Fragmente durch die zusätzlichen Photonen, welche bei der Erzeugung der Fragmentionen eine Rolle spielen, sensibler für die unterschiedlichen zirkularen



Polarisationsrichtungen der Laserstrahlung. Es scheint, dass die Unterschiede in den Ionenausbeuten für LCP und RCP der leichten Fragmentationen von BO nicht ausreichend durch die achirale Referenz korrigiert werden können. Folglich werden für beide Enantiomere negative CD in Ionenausbeuten für die leichten Fragmente erhalten. Letztlich bestätigt die Untersuchung von BO, dass für die Chiralitätsanalyse eine möglichst hoher zirkularer Anteil von LCP und RCP vorliegen sollte.

#### 4.2.3.2 Chiralitätsanalyse von Phenylethylenoxid

Weiterhin wurden im Rahmen der Masterarbeit von Nicola Reusch<sup>149</sup> und der Bachelorarbeit von Maik Schöniger<sup>182</sup> der CD in Ionenausbeuten der Enantiomere von Phenylethylenoxid gemessen. PEO besitzt, neben dem Epoxid, die aromatische Phenylgruppe als Chromophor und absorbiert daher auch im UV-Spektralbereich. Abbildung 106 zeigt die Elliptizität in Ein-Photonenabsorption von in Ethanol gelöstem (*R*)- und (*S*)-EPO. Zwei  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge des aromatischen Systems sind im Wellenlängenbereich von 203 – 227 nm und 244 – 274 nm erkennbar, während Übergänge unterhalb von 200 nm mit den hier verwendeten experimentellen Bedingungen nicht messbar sind<sup>149</sup>.



**Abbildung 106:** Elliptizität der Ein-Photonenabsorption von Ethanolösungen beider Enantiomere von PEO in Abhängigkeit der Wellenlänge.





Der Übergang bei 244 – 274 nm zeigt weiterhin eine deutliche Strukturierung aufgrund von Schwingungsübergängen.

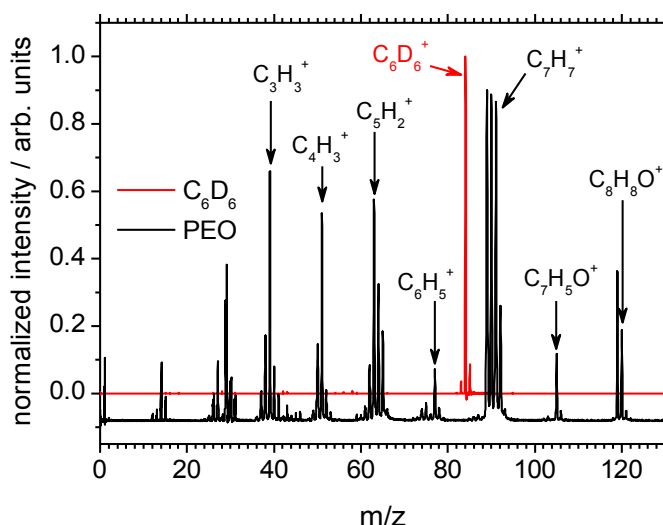
Für die Chiralitätsanalyse mittels nicht-linearer optischer Prozesse, wurden Zentralwellenlängen von 878 nm (1.41 eV), 810 nm (1.53 eV) und 540 nm (2.3 eV) verwendet. In Tabelle 4.5 sind die Gesamtenergien von Ein- und Mehrphotonenprozessen bei diesen Wellenlängen gezeigt.

**Tabelle 4.5:** Ein- und Mehrphotonenenergien bei Zentralwellenlängen von 878 nm, 810 nm und 540 nm. .

$\lambda$ / nm	$h \cdot \nu$ / eV	$2 \cdot h \cdot \nu$ / eV	$3 \cdot h \cdot \nu$ / eV	$4 \cdot h \cdot \nu$ / eV
878	1.41	2.82	4.23	5.64
810	1.53	3.06	4.59	6.12
540	2.30	4.60	6.90	9.20

Die Ein-Photonenenergien, welche für eine Anregung der Übergänge mit 203 – 227 nm und 244 – 274 nm benötigt werden, liegen im Bereich von 6.11 – 5.46 eV bzw. 5.08 – 4.52 eV. Daraus wird ersichtlich, dass für 540 nm eine resonante Zwei-Photonenanregung, für 878 nm eine resonante Vier-Photonenanregung und für 810 nm sowohl eine resonante Drei- wie auch eine Vier-Photonenanregung zugänglich wären. Bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm sind die normierten Massenspektren von racemischen PEO und der in diesem Experiment verwendeten achiralen Referenz  $C_6D_6$  in Abbildung 107 gezeigt.

Auffällig sind vor allem die relativ hohen Ausbeuten der Fragmente mit  $m/z = 119$ , 91, 90 und 89. Das Fragmentation mit  $m/z = 119$  weist auf eine effiziente H-Abstraktion hin, welche wahrscheinlich an der benzyllischen Position stattfindet. Die starke Bildung der Fragmentationen mit  $m/z = 91$  und 90 hängt mit der hohen Stabilität des Benzylkations  $C_7H_7^+$  ( $m/z = 91$ ) zusammen, welches durch doppelten Bindungsbruch am Epoxidring aus PEO gebildet werden kann. Dieses Benzylkation ermöglicht wiederum relativ leicht eine H-Abstraktion, was zur Bildung von  $m/z = 89$  führt. Das Fragment wird wohl durch eine H-Wanderung vom terminalen, alkylischen C-Atom entstehen, und kann durch Umlagerung ein Tropylium-Ion bilden<sup>149,185</sup>.



**Abbildung 107:** Auf das intensivste Signal normierte Massenspektren von racemischen PEO und  $C_6D_6$  bei 810 nm mit möglichen Summenformeln einiger Ionen.

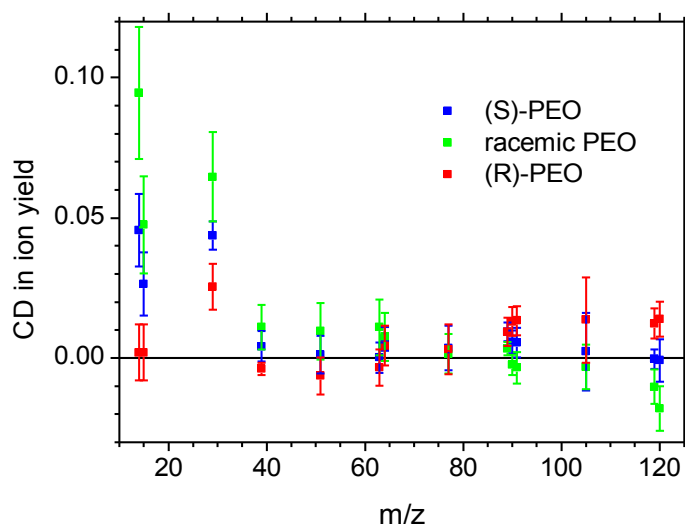
Das Massenspektrum von  $C_6D_6$  zeigt lediglich das Mutterion ( $m/z = 84$ ) mit teils unvollständiger Deuterierung ( $m/z = 83$ ) und keine Fragmentierung, was generell auf eine TI hindeutet <sup>104</sup>.

Zur Abschätzung ob für 810 nm eher eine Drei- oder eine Vier-Photonenanregung realistisch ist, wurden die Ionenausbeuten als Funktion der Laserpulsenergie angenommen. Die Steigungen aus den doppelt logarithmischen Auftragungen <sup>149</sup> sind in Tabelle 4.6 wiedergegeben. Für das Mutterion wird eine Steigung von 2.4 erhalten, was eher auf einen Drei-Photonenprozess als einen Vier-Photonenprozess hinweist. Allerdings sollte auch berücksichtigt werden, dass eine TI beteiligt sein könnte, welche die Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Pulsenergie reduziert. Auch wäre ein (3+3)-REMPI denkbar, da die Gesamtenergie von sechs Photonen bei 810 nm mit 9.18 eV die Ionisationsenergie von PEO (9.07 <sup>183</sup>) übersteigt.

**Tabelle 4.6:** Abhängigkeit der Ionenausbeuten für unterschiedliche Ionen von racemischen PEO bei 810 nm im linearen Bereich der doppelt logarithmischen Auftragung <sup>149</sup>.

Ion in m/z	120	105	90	77	64	39	29	15
Steigung	2.4	3.5	3.1	3.7	3.6	4.1	4.6	4.5

Für das Mutterion der achiralen Referenz ( $m/z = 84$ ) wird eine Steigung von 3.4 erhalten. Ein Auszug der Ergebnisse der Chiralitätsanalyse von PEO ist in Abbildung 108 gezeigt. Der CD in Ionenausbeuten von (*R*)- und (*S*)-PEO sowie des racemischen Gemisches werden für unterschiedliche  $m/z$  dargestellt.



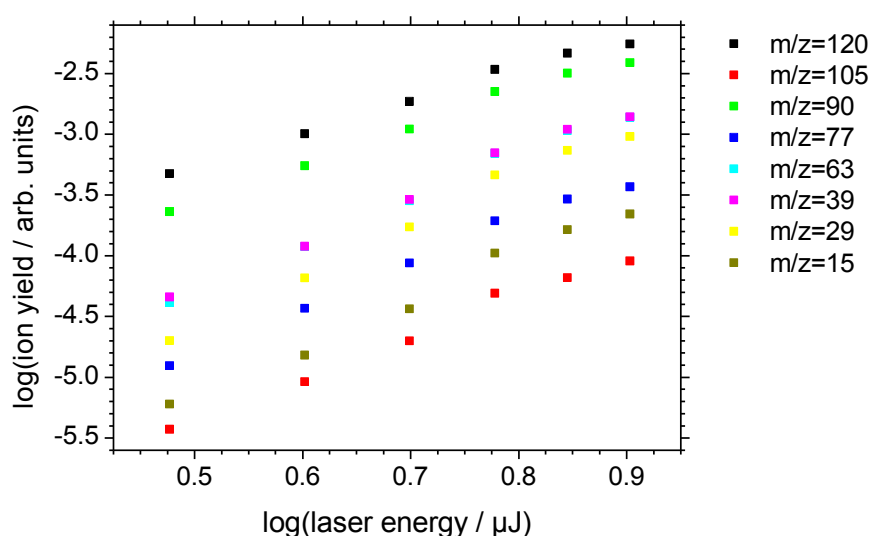
**Abbildung 108:** CD in Ionenausbeuten für unterschiedliche  $m/z$  bei 810 nm und 15  $\mu\text{J}$  für (*R*)-, (*S*)-PEO sowie das racemische Gemisch.

Auch wenn unterschiedliche CD-Werte für die Mutterionen der Enantiomere resultieren, zeigt die Tatsache, dass das racemische Gemisch keine CD in Ionenausbeuten von null aufweist, dass keine vollständige Korrektur der systematischen Abweichungen durch die Referenz erfolgte. Werden die CD in Ionenausbeuten so verschoben, dass das racemische Gemisch einen CD-Werte von null aufweist, würden sowohl das (*S*)- wie auch das (*R*)-Enantiomer positive CD-Effekte zeigen, was zeigt, dass eine enantiosensitive Chiralitätsanalyse des PEO unter diesen experimentellen Bedingungen nicht möglich ist. Auch für andere Pulsenergien zwischen 15 und 30  $\mu\text{J}$ , sowie unterschiedlichen linearen Chirps wurden keine signifikant unterschiedlichen CD-Effekte der Enantiomere von PEO beobachtet<sup>149</sup>.

Da bei 810 nm prinzipiell die Anregung zweier  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge möglich ist, welche in Ein-Photonenabsorption (vgl. Abbildung 106) unterschiedliche Vorzeichen zeigen, wäre es möglich, dass eine gleichzeitige Anregung beider Übergänge zu verschwindend geringen



CD-Effekten führt. Daher wurde durch Änderung der Zentralwellenlänge auf 878 nm und 540 nm versucht jeweils nur einen  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang durch mehrere Photonen anzuregen. Betrachten wir zunächst die Experimente bei 878 nm. Vier-Photonen bei dieser Wellenlänge erreichen eine Gesamtenergie von 5.64 eV und könnten daher den Übergang im Wellenlängenbereich von 203 nm bis 227 nm anregen. Die Ionenausbeuten bei 878 nm in Abhängigkeit der Laserpulsenergie sind in doppelt logarithmischer Auftragung in Abbildung 109 gezeigt.



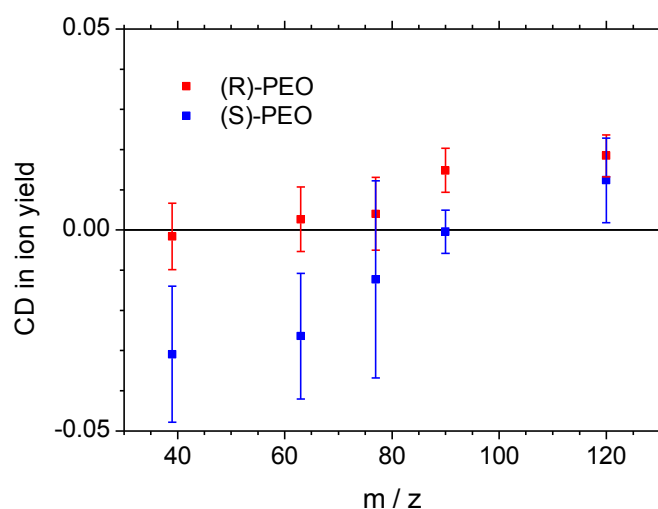
**Abbildung 109:** Pulsenergieabhängige Ionenausbeuten verschiedener  $m/z$  von (S)-PEO bei 878 nm in doppelt logarithmischer Auftragung.

In Tabelle 4.7 sind die erhaltenen Steigungen für verschiedene  $m/z$  dargestellt. Für das Mutterion der achiralen Referenz ( $m/z = 84$ ) wird eine Steigung von 3.1 erhalten. Alle Steigungen sind den Werten bei 810 nm (Tabelle 4.6) sehr ähnlich, und weisen wiederum auf einen Drei-Photonenprozess hin. Eine resonante Vier-Photonenanregung scheint folglich nicht stattzufinden, vielmehr sprechen sowohl die Ergebnisse bei 810 nm und 878 nm gegen eine reine MPI, sondern weisen wiederum auf Beiträge von TI hin. Für 878 nm wäre prinzipiell auch eine (3+4)-REMPI möglich, da sieben Photonen mit 9.87 eV Gesamtenergie die Ionisationsenergie von PEO überschreiten. Allerdings spricht dagegen, dass eine resonante Anregung mit drei Photonen keine Energie erreicht, bei der eine Ein-Photonenabsorption beobachtet werden konnte.

**Tabelle 4.7:** Abhängigkeit der Ionenausbeuten für unterschiedliche Ionen von (S)-PEO bei 878 nm im linearen Bereich der doppelt logarithmischen Auftragung.

Ion / m/z	120	105	90	77	64	39	29	15
Steigung	2.6	3.4	2.9	3.6	3.7	3.7	4.1	3.9

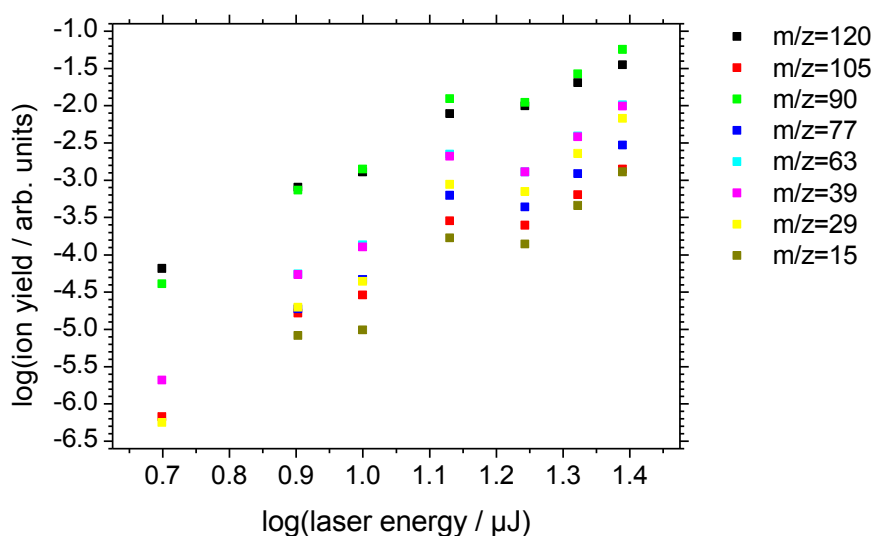
Betrachtet wird im Folgenden die Ergebnisse der Chiralitätsanalyse der Enantiomere von PEO bei 878 nm. Dafür zeigt Abbildung 110 die CD in Ionenausbeuten von (R)- und (S)-PEO für Ionen mit unterschiedlichen m/z.



**Abbildung 110:** CD in Ionenausbeuten für beide Enantiomere des PEO bei 878 nm, 9  $\mu$ J und  $9 \cdot 10^{-6}$  mbar

Es werden teilweise m/z CD-Werte erhalten, welche für die Enantiomere unterschiedlich sind. Allerdings sind die Werte nicht symmetrisch zu einem CD-Wert von null. Folglich muss davon ausgegangen werden, dass auch bei 878 nm eine Chiralitätsanalyse unter den hier angewandten Bedingungen nicht möglich ist.

Schließlich wurde außerdem untersucht ob sich die Enantiomere von PEO bei einer Zentralwellenlänge von 540 nm anhand des CD in Ionenausbeuten unterscheiden lassen. Zunächst zeigt Abbildung 111 die doppelt logarithmische Auftragung der Ionenausbeuten als Funktion der Laserpulsenergie.



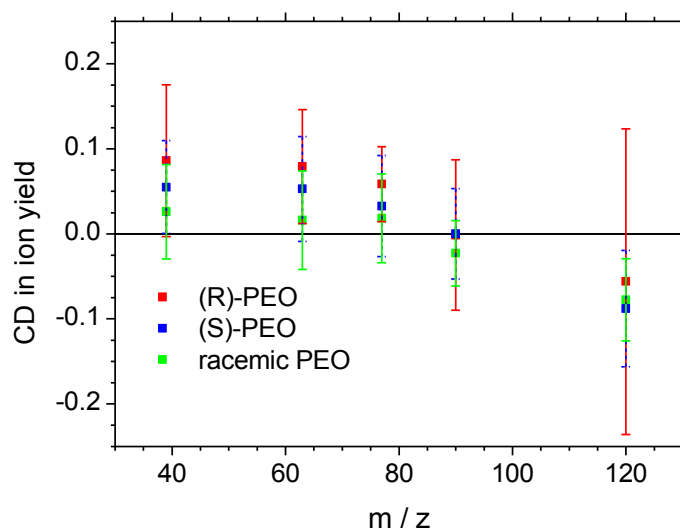
**Abbildung 111:** Doppelt logarithmische Auftragung der pulsennergie-abhängigen Ionenausbeuten verschiedener  $m/z$  von (S)-PEO bei 540 nm.

Die daraus erhaltenen Steigungen sind in Tabelle 4.8 gezeigt.

**Tabelle 4.8:** Abhängigkeit der Ionenausbeuten für unterschiedliche Ionen von (S)-PEO bei 540 nm im linearen Bereich der doppelt logarithmischen Auftragung.

Ion / $m/z$	120	105	90	77	64	39	29	15
<b>Steigung</b>	3.8	4.6	4.3	4.3	4.4	5.1	5.7	4.5

Für das Mutterion von PEO mit  $m/z = 120$  weist die Steigung auf einen Vier-Photonenprozess hin, welcher mit einer Gesamtenergie von 9.2 eV die Ionisationsenergie von PEO (9.07 eV <sup>183</sup>) übertrifft, daraus lässt sich eine reine MPI mit vier Photonen bei 540 nm schlussfolgern. Für die Enantiomere von PO konnten bei einer MPI bei 878 nm mit sieben Photonen deutlich unterschiedliche CD-Effekte beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.2.2) <sup>110,158</sup>. Für PEO bei 540 nm ist allerdings keine Unterscheidung der Enantiomere anhand des CD in Ionenausbeuten möglich, wie die CD-Werte in Abbildung 112 zeigen. Dabei werden für keines der untersuchten Ionen CD-Effekte beobachtet, welche eine Unterscheidung der Enantiomere untereinander oder vom racemischen Gemisch erlauben.



**Abbildung 112:** Für unterschiedliche  $m/z$  gemessene CD in Ionenausbeuten von (R)- und (S)-PEO sowie des racemischen Gemisches. Die Zentralwellenlänge war 540 nm die Pulsenergie im Mittel 13  $\mu\text{J}$  und der Druck betrug  $1.8 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Dass bei 540 nm keine Chiralitätsanalyse von PEO möglich ist, lässt sich wahrscheinlich auf die geringen zirkularen Anteil zurückführen. Diese betrugen lediglich 74.1% für LCP und 67.9% für RCP<sup>182</sup>. Bei den erfolgreichen Chiralitätsanalysen von 3-MCP und PO betrugen die zirkularen Anteile mehr als 85.8% (vgl. Kapitel 3.3.3).

Zusammenfassend betrachtet konnte eine enantiosensitive Chiralitätsanalyse von PEO weder bei 810 nm, 878 nm noch bei 540 nm durchgeführt werden. Bei 540 nm ist das wahrscheinlich durch die geringen zirkularen Anteile bedingt. Bei 810 nm könnte eine gleichzeitige Anregung zweier Übergänge mit unterschiedlichen Vorzeichen im CD-Ein-Photonenspektrum eine Messung des CD in Ionenausbeuten in nicht-linearen optischen Prozessen verhindern, was nicht für die Zentralwellenlänge von 878 nm gilt. Für PO konnte gezeigt werden, dass die CD-Effekte sowohl vom Mutterion wie auch der Fragmentionen für 810 nm und 878 nm sehr ähnlich sind, was darauf hinweist, dass die Effekte aus dem gleichen Prozess resultieren. Für PEO können bei beiden Zentralwellenlängen allerdings keine signifikanten CD-Effekte anhand der Ionenausbeuten bestimmt werden. Da keine experimentellen Imperfektionen bei diesen Wellenlängen erkennbar sind, scheinen etwaige CD-Effekte zu gering um in den hier vorgestellten



Untersuchungen gemessen zu werden. Außerdem könnte der Einfluss des Phenylrings auf die elektronische Struktur des Moleküls dazu führen, dass, im Gegensatz zum PO, bei den Zentralwellenlängen von 810 nm und 878 nm für das PEO keine CD-Werte in der Ionisation vorhanden sind.

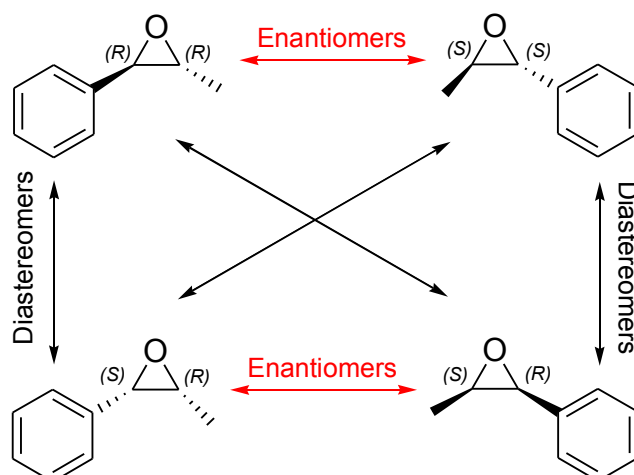
#### **4.2.3.3 Chiralitätsanalyse von 1-Phenylpropylenoxid**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für zirkular polarisierte Laserpulse gezeigt, dass die Enantiomere von PO durch zirkular polarisierte Laserpulse anhand des CD in Ionenausbeuten unterscheidbar sind (vgl. Kapitel 4.2.2) <sup>110,158</sup>. Außerdem zeigten sich unterschiedliche Vorzeichen in den CD-Effekten von Mutterion und Fragmentionen <sup>158</sup>, welche auf unterschiedliche Chiralität der Reaktionskanäle zur Bildung von Mutterion und der Fragmentionen hinweisen (vgl. Kapitel 4.2.2.1). Daraus ergibt sich die Frage ob und wie sich die ursprüngliche absolute Konfiguration eines Stereozentrums auf die Chiralität der Bildung eines Fragmentions auswirken kann. Besitzen also Fragmente, welche von einem (*R*)-konfigurierten C-Atom entfernt werden, andere CD-Effekte, als Fragmente welche von einem (*S*)-konfigurierten C-Atom entfernt werden?

Zur Beantwortung dieser Frage, ist es sinnvoll ein molekulares System zu untersuchen, welches zwei unterschiedlich substituierte Stereozentren aufweist. Um unter Umständen ähnliche Effekte wie bei PO zu beobachten, ist es weiterhin naheliegend zunächst ein Molekül mit Epoxid-Chromophor zu verwenden. Daher wurde 1-Phenylpropylenoxid als molekulares System ausgesucht, dessen vier Konfigurationsisomere in Abbildung 113 gezeigt sind.

Die Diastereomere von PPO unterscheiden sich in der absoluten Konfiguration eines Stereozentrums und können daher auch als Epimere bezeichnet werden.

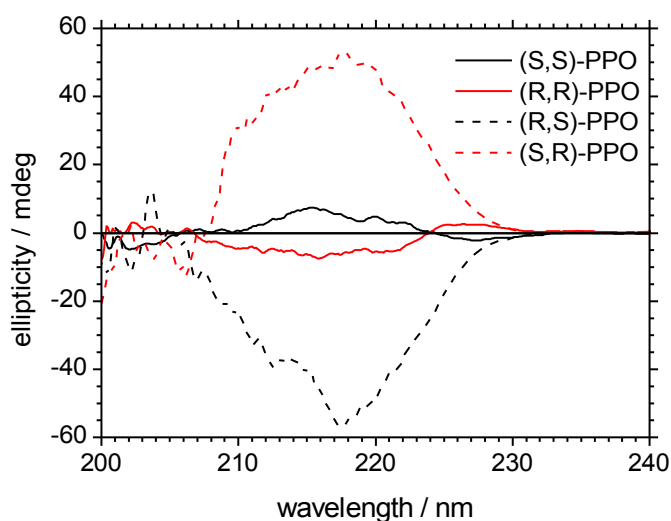




**Abbildung 113:** Die vier Konfigurationsisomere von 1-Phenylpropylenoxid. Rote Pfeile zeigen Enantiomerenpaare, während schwarze Pfeile Diastereomerenpaare kennzeichnen.

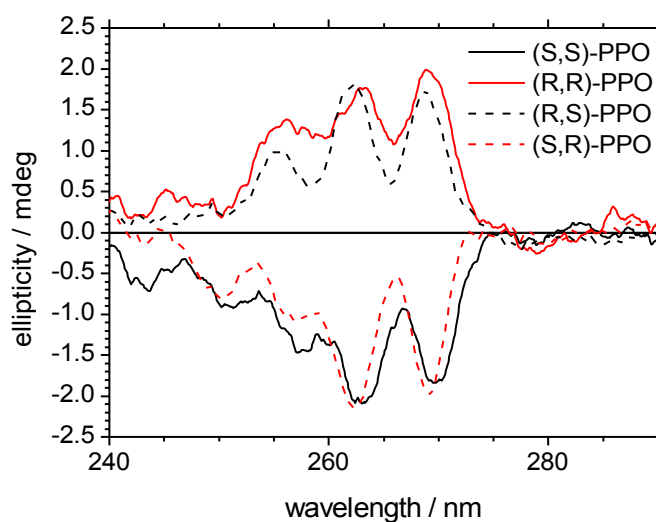
Zusätzlich zur Klärung der Frage, ob sich ein Einfluss der absoluten Konfiguration eines Stereozentrums auf die CD-Effekte der daran gebundenen Fragmente ergibt, wurde der CD in Ionenausbeuten als Funktion des linearen Chirps untersucht <sup>149</sup>. Da sowohl für binär phasenmodulierte <sup>186</sup> als auch für linear gechirpte fs-Laserpulse <sup>67</sup> die Konstitutionsisomere *ortho*- und *para*-Xylol anhand ihrer Ionenausbeuten unterschieden werden können, sollten die Studien an PPO daher auch klären, ob für die Diastereomere von PPO eine unterschiedliche Abhängigkeit des CD in Ionenausbeuten für lineare Chirps resultiert. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen der Masterarbeit von Nicola Reusch erhalten <sup>149</sup>.

Zunächst wird auf die CD-Spektren in Ein-Photonenabsorption eingegangen, welche in ethanolischer Lösung am JASCO-Spektrometer gemessen wurden. Abbildung 114 zeigt zwischen 200 nm und 240 nm die Elliptizität aller Isomere von PPO. Während das (*S,R*)- und das (*R,S*)-Enantiomer eine intensive Bande zeigen, werden für das (*R,R*)- und das (*S,S*)-Enantiomer zwei Banden beobachtet, eine von 224 nm bis 231 nm und eine weitere von 207 nm bis 224 nm, welche sich im Vorzeichen unterscheiden. Die Elliptizität für diese Banden ist weiterhin wesentlich geringer als die Intensität der einzelnen Bande des (*S,R*)- und des (*R,S*)-Enantiomers in diesem Wellenlängenbereich.



**Abbildung 114:** Ausschnitt aus dem CD-Spektrum in Ein-Photonenabsorption der vier Isomere von PPO zwischen 200 nm und 240 nm.

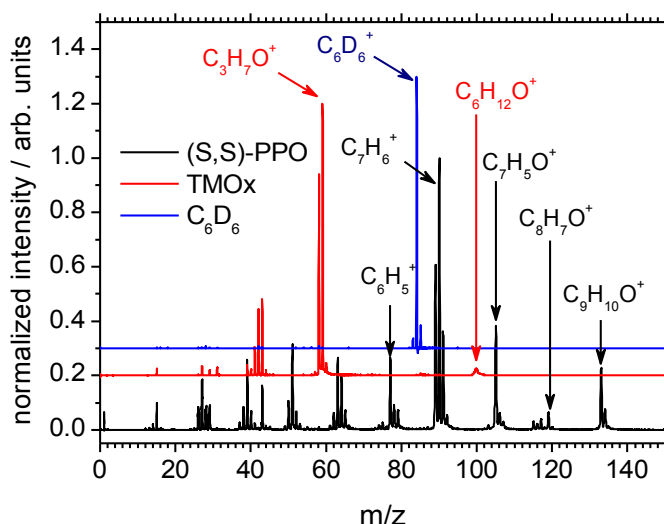
Wie auch PEO zeigen die PPO-Isomere im Bereich von 240 nm bis 275 nm einen weiteren, durch Schwingungsübergänge strukturierten,  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang (Abbildung 115). Dabei zeigt sich, dass für diesen Übergang sowohl für das (S,R)-/(R,S)-Enantiomerpaar wie auch das (R,R)-/(S,S)-Enantiomerpaar sehr ähnliche Elliptizitäten erhalten werden.



**Abbildung 115:** Ausschnitt aus dem CD-Spektrum in Ein-Photonenabsorption der vier Isomere von PPO zwischen 240 nm und 290 nm.

Außerdem zeigt diese Bande für eine (*S*)-Konfiguration am benzylichen C-Atom einen negativen CD-Effekt und entsprechend für eine (*R*)-Konfiguration an diesem Atom einen positiven CD-Effekt. All diese Ergebnisse wurden auch in Literaturarbeiten beobachtet<sup>187</sup>.

Der CD in Ionenausbeuten wurde für die PPO Isomere bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm untersucht. Wie bei PEO würden daher prinzipiell resonante Drei- und Vier-Photonenanregungen möglich, welche die Gesamtenergie des  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergangs im Bereich von 240 nm bis 275 nm bzw. des  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergangs im Bereich von 207 nm bis 231 nm erreichten. Als Referenzsubstanz wurde sowohl TMOx als auch  $C_6D_6$  verwendet. Im Vergleich der CD in Ionenausbeuten, welche mit beiden Referenzsubstanzen erhalten werden, kann so der Einfluss der unterschiedlichen Chromophore abgeschätzt werden. Für die Chiralitätsanalyse von 3-MCP, bei resonanter Anregung eines  $n \rightarrow \pi^*$  Übergangs des Carbonylchromophors, wurde gezeigt, dass Cyclopentanon sich besser als Referenz eignet als *ortho*-Xylol, weil es den gleichen Übergang aufweist. Da PPO sowohl ein Epoxid- wie auch ein Phenyl-Chromophor hat, kann anhand der Verwendung von TMOx und  $C_6D_6$  gezeigt werden, welches der Chromophore sich besser zur Korrektur der CD in Ionenausbeuten eignet. In Abbildung 116 sind die Massenspektren von (*S,S*)-PPO, TMOx und  $C_6D_6$  bei 810 nm gezeigt, und einige Ionensignale mit möglichen Summenformeln gekennzeichnet.



**Abbildung 116:** Massenspektrum von (*S,S*)-PPO und den beiden verwendeten Referenzsubstanzen TMOx und  $C_6D_6$  bei 810 nm. Mögliche Summenformeln einzelner Ionen werden dargestellt.

Daraus wird deutlich, dass alle Mutterionen der Substanzen eindeutig zuzuordnen sind. PPO zeigt ein ähnliches Fragmentierungsmuster wie PEO (vgl. Kapitel 4.2.3.2). Das Massenspektrum von TMOx zeigt ein sehr kleines Mutterionensignal ( $m/z = 100$ ), aber hohe Intensitäten für  $m/z = 59$ , was auf die Abspaltung einer  $C_3H_5$ -Gruppe und damit auf einem schnellen Bruch des Epoxid-Ringes hinweist. Aufgrund der geringen Intensität des Mutterionensignals von TMOx wurde das Fragment mit  $m/z = 59$  zur Referenzierung verwendet.

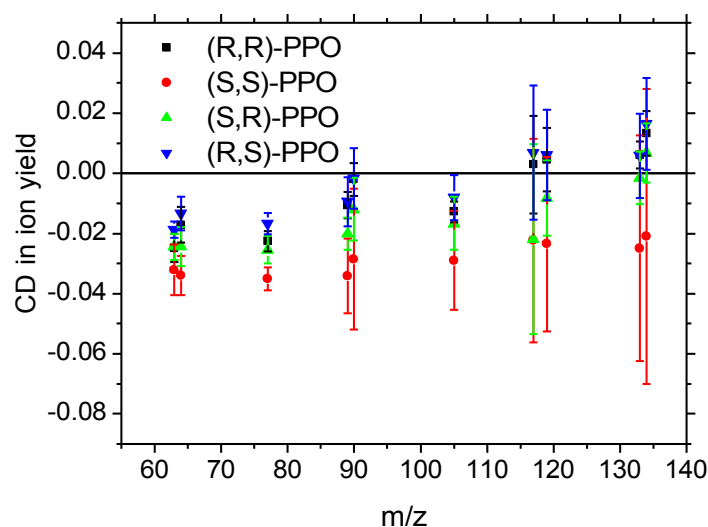
Wiederum wurden die Ionenausbeuten als Funktion der Laserpulsenergie gemessen und in doppelt logarithmischer Auftragung die Steigungen der linearen Bereiche bestimmt. Tabelle 4.9 zeigt für unterschiedliche  $m/z$  die erhaltenen Steigungen von (*R,R*)-PPO.

**Tabelle 4.9:** Abhängigkeit der Ionenausbeuten für unterschiedliche Ionen von (*R,R*)-PPO bei 810 nm im linearen Bereich der doppelt logarithmischen Auftragung <sup>149</sup>.

Ion / $m/z$	134	119	105	90	77	64	51	39	27	15
<b>Steigung</b>	2.3	2.8	3.3	3.1	4.0	3.8	4.5	4.4	4.5	4.9

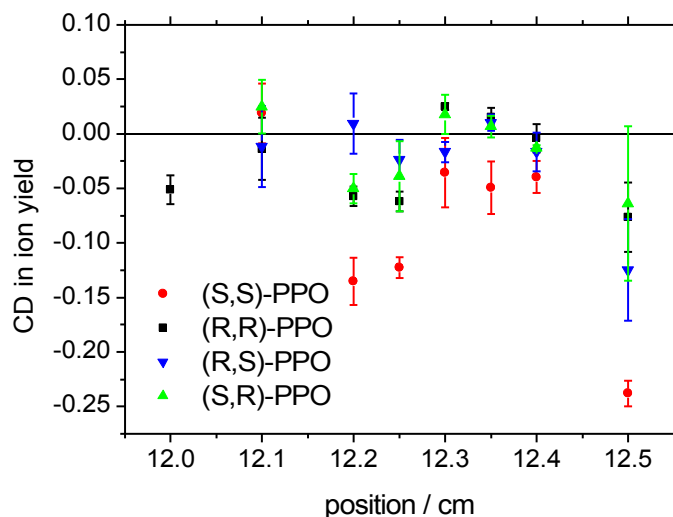
Diese Werte sind denen von PEO recht ähnlich (vgl. Tabelle 4.6). Für die Referenz  $C_6D_6$  wurde eine Steigung von 4.1 erhalten, und für das Mutterion von TMOx eine von 3.9. Für das zur Referenzierung herangezogene Fragment mit  $m/z = 59$  beträgt die Steigung 4.6. Die Referenzsubstanzen zeigen damit einen etwas stärkeren Einfluss der Laserpulsenergie auf die Ionenausbeuten als der chirale Analyt. Im Folgenden wird eine Auswahl der durchgeführten Chiralitätsanalysen gezeigt.

Abbildung 117 zeigt den CD in Ionenausbeuten für unterschiedliche  $m/z$  der Isomere von PPO. Dabei wurde TMOx als Referenzsubstanz verwendet. Es zeigt sich, dass für keines der beiden Enantiomerepaare unterschiedliche CD in Ionenausbeuten für die einzelnen Enantiomere erhalten werden. Außerdem weisen die Daten darauf hin, dass die Korrektur eines systematischen Fehlers durch die Referenzen nicht vollständig erfolgt, da für eine vollständige Korrektur CD-Werte zu erwarten wären, welche nahe null sind. Auch bei Laserpulsenergien im Bereich von 5  $\mu J$  bis 35  $\mu J$  konnte keine Unterscheidung der Enantiomere von PPO anhand der CD-Werte beobachtet werden <sup>149</sup>.



**Abbildung 117:** CD in Ionenausbeuten der Isomere von PPO mit TMOx als Referenz bei einer Laserpulsenergie von 30  $\mu\text{J}$  und einer Pulsdauer von  $t = 170$  fs.

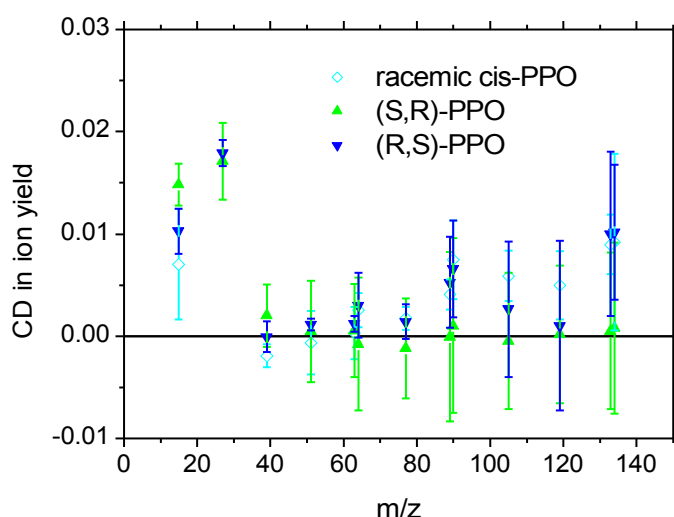
Da die Pulsdauer für 3-MCP und PO einen deutlichen Einfluss auf die CD-Werte hatte (vgl. Kapitel 4.1.4 und 4.2.2.2), wurde auch für die Isomere von PPO untersucht ob für andere Pulsdauern eine Chiralitätsanalyse möglich ist. Abbildung 118 zeigt den CD-Wert des Mutterions der PPO Isomere als Funktion der Position eines Littrow-Pulsformers <sup>149</sup>.



**Abbildung 118:** Für das Mutterion ( $m/z = 134$ ) erhaltene CD in Ionenausbeuten als Funktion der Position eines Littrow-Pulsformers mit 30  $\mu\text{J}$  Laserpulsenergie. Die Pulsdauer wurde zwischen 108 und 247 fs variiert.



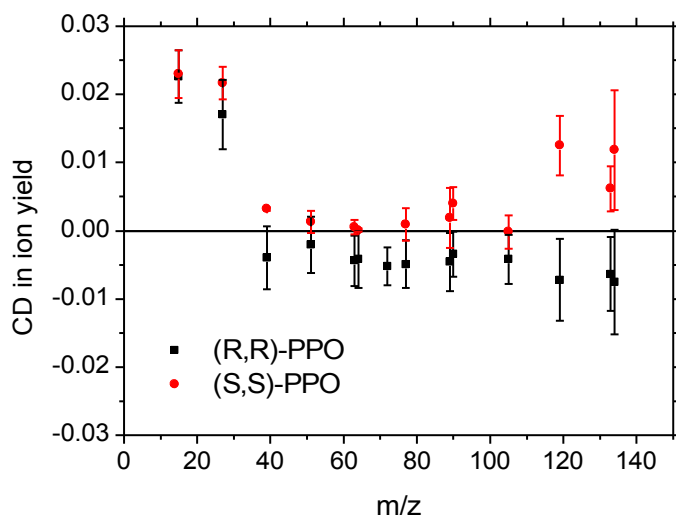
Auch diese CD-Werte des Mutterions zeigen keine Unterscheidbarkeit der Enantiomere untereinander, was auch für alle weiteren untersuchten Ionensignale gilt <sup>149</sup>. Auffällig ist bei den in Abbildung 117 und Abbildung 118 gezeigten CD-Werte außerdem, dass die Werte unsymmetrisch zu null sind. Für eine vollständige Korrektur systematischer Abweichungen durch die Referenz würden, zu einem CD-Wert von null, symmetrische CD-Effekte der Enantiomere erwartet werden, was offensichtlich nicht der Fall ist. Daher scheint TMOx zur Korrektur der systematischen Abweichungen wenig geeignet und die folgenden CD-Werte wurden mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Referenzsubstanz erhalten. In Abbildung 119 sind die CD in Ionenausbeuten des (*R,S*)- und des (*S,R*)-Enantiomers, sowie des racemischen Gemisches beider, für unterschiedliche *m/z* dargestellt.



**Abbildung 119:** CD in Ionenausbeuten des (*R,S*)- und des (*S,R*)-Enantiomers, sowie des racemischen Gemisches beider, für unterschiedliche *m/z* bei 30 µJ Laserpuls-energie.

Für *m/z* > 30 werden im Rahmen der experimentellen Genauigkeit sowohl für das (*R,S*)- als auch das (*S,R*)-Enantiomer meist CD-Werte von null erhalten. Für die Ionen mit *m/z* = 120, 119, 90 und 89 sind die CD in Ionenausbeuten des (*R,S*)-Enantiomers verschieden von null. Allerdings werden für das Racemat sehr ähnliche CD-Werte gemessen. Für dieses Enantiomerenpaar scheint kein CD-Effekt unter den hier angewandten experimentellen Bedingungen vorzuliegen. Dass für *m/z* > 30 meist

CD-Werte symmetrisch zu einem Wert von null erhalten werden, zeigt eine hinreichende Korrektur systematischer Abweichung und weist auf eine bessere Eignung des  $C_6D_6$  als Referenzsubstanz für PPO bei 810 nm hin. Für das (*R,R*)- und das (*S,S*)-Enantiomer des PPO sind die CD in Ionenausbeuten mit  $C_6D_6$  als Referenz in Abbildung 120 gezeigt.



**Abbildung 120:** CD in Ionenausbeuten des (*R,R*)- und des (*S,S*)-Enantiomers für unterschiedliche  $m/z$  bei 30  $\mu J$  Laserpulsenergie.

Für die Ionen mit  $m/z < 30$  werden, wie auch bei dem (*R,S*)- und dem (*S,R*)-Enantiomer CD-Effekte von 1% bis 2.4% bestimmt, welche allerdings nicht unterschiedlich für die jeweiligen Enantiomere ausfallen. Im Gegensatz zu dem (*R,S*)-/(*S,R*)-Enantiomerenpaar werden für die Ionen mit  $m/z = 134, 133, 119$  und  $90$  CD in Ionenausbeuten erhalten, welche eine Unterscheidung der Enantiomere ermöglichen und, im Rahmen der experimentellen Genauigkeit, symmetrisch zu einem CD-Wert von null sind. Für andere  $m/z$  ist dies nicht der Fall. Prinzipiell wäre es denkbar, dass die Bildung von Fragmentionen auch über Reaktionskanäle laufen kann, welche keine unterschiedlichen Ionenausbeute für LCP und RCP zeigen, selbst wenn die Ausgangssubstanz chiral ist. Daher wäre es durchaus möglich, dass zwar für das Mutterion und relativ schwere Fragmente ein CD-Effekt beobachtbar ist, während kleinere Fragmentionen keine signifikanten CD-Werte zeigen. Allerdings wurde ein solcher Effekt bei PO und 3-MCP nicht beobachtet. Daher wäre es zur Verifizierung der beobachteten CD-Werte sinnvoll das racemische Gemisch des (*R,R*)- und des (*S,S*)-Enantiomers zu untersuchen. Sollte dieses

unter den gegebenen experimentellen Bedingungen einen CD in Ionenausbeuten von null zeigen, wären die in Abbildung 120 gezeigten Daten verifiziert und eine enantiosensitive Chiralitätsanalyse des  $(R,R)$ -/ $(S,S)$ -Enantiomerenpaares mittels fs-LIMS bei 810 nm möglich. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Chiralitätsanalyse von PO zeigt sich, dass für PPO das gleiche Vorzeichen der CD-Werte von Mutterion und Fragmention erhalten wird. Außerdem ist  $C_6D_6$  offensichtlich besser als Referenz geeignet als TMOx. Das scheint darauf hinzuweisen, dass weniger das Epoxid-Chromophor sondern der Phenylring zu einem möglichen CD-Effekt des  $(R,R)$ -/ $(S,S)$ -Enantiomerenpaares bei 810 nm beizutragen, was die Unterschiede zu PO erklären könnte. Nicht verständlich erscheint zunächst, dass für das  $(R,R)$ - und das  $(S,S)$ -Enantiomer von null verschiedene CD-Werte erhalten werden könnten, während das  $(R,S)$ - und das  $(S,R)$ -Enantiomer für die meisten untersuchten  $m/z$  keine signifikanten CD-Effekte zeigt. Allerdings ist die optische Reinheit des  $(R,R)$ - und des  $(S,S)$ -Enantiomers mit ee-Werten von 97% und 98% deutlich höher als die optische Reinheit des  $(R,S)$ - und  $(S,R)$ -Enantiomers (86% und 85%, vgl. Tabelle 3.10), was den Unterschied in den CD-Werten der entsprechenden Enantiomerenpaare erklären könnte.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen an den Konfigurationsisomeren von PPO, dass anhand des CD in Ionenausbeuten unter den hier angewendeten Bedingungen keine Unterscheidung aller Isomere untereinander möglich ist. Zwar unterscheiden sich die CD-Werte des  $(R,R)$ -/ $(S,S)$ -Enantiomerenpaares, was über Untersuchungen des racemischen Gemisches noch verifiziert werden muss, jedoch sind die CD-Werte des  $(R,S)$ -/ $(S,R)$ -Enantiomerenpaares nicht unterschiedlich und auch nicht von den CD in Ionenausbeuten des entsprechenden Racemates abgrenzbar. Weiterhin weisen die Unterschiede zu der Chiralitätsanalyse mit PO, sowie die bessere Korrektur systematischer Abweichungen durch  $C_6D_6$  (im Vergleich zu TMOx) darauf hin, dass das Phenylchromophor zu den nicht-linearen CD-Effekten des PPO entscheidend beiträgt. Ob ein Effekt der absoluten Konfiguration auf den CD-Effekt der Fragmentionen besteht, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht bestimmt werden.



## Kapitel 5

### Zusammenfassung

Für die vorliegende Doktorarbeit wurden enantiosensitive Untersuchungen mit ultrakurzen Laserpulsen im Bereich einiger Femtosekunden (fs) durchgeführt. Dazu wurde die Chiralitätsanalyse mit der Laserionisation-Massenspektrometrie (LIMS) kombiniert. Die unterschiedliche Drehrichtung von links- (LCP) und rechts-zirkular (RCP) polarisierten Laserpulsen erzeugt dabei verschiedene Ionenausbeuten für chirale Moleküle. Diese Ionenausbeuten wurden in einem Flugzeitmassenspektrometer detektiert und der CD in Ionenausbeuten nach Gleichung (68) berechnet. Ein Vorteil dieser Methode, gegenüber anderen enantiosensitiven Chiralitätsanalysen, liegt in der inhärenten Trennung von Stoffen unterschiedlicher Masse zu Ladungsverhältnisse ( $m/z$ ) im Flugzeitmassenspektrometer, was zeitaufwendige chemische Separationsmethode obsolet macht<sup>101</sup>. Außerdem ermöglicht diese Kombination neben der Chiralitätsanalyse eine chemische Identifikation des Analyten anhand des Masse zu Ladungsverhältnisses des Mutterions oder spezifischer Fragmentationsmuster<sup>56</sup>. Solche Analysen wurden zunächst mit Nanosekunden-Laserpulsen veröffentlicht<sup>40,41,129</sup>. Die Verwendung von fs-Laserpulsen für diese Analyse-Methode ist aus wissenschaftlichen und analytischen Fragestellungen interessant, da für solche kurzen Pulse generell höhere Ionenausbeuten für die Mutterionen der Analyten erhalten werden, was die chemische Identifikation erleichtert<sup>92</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Laserpulsparametern und verschiedener Anregungs- bzw. Ionisationsprozesse auf den CD-Effekt für unterschiedliche chirale Analyten untersucht. Für die Korrektur sowohl von zufälligen wie auch systematischen



Abweichungen wurde als interner Standard eine achirale Referenzsubstanz verwendet. Der erste Teil der erhaltenen Ergebnisse betrachtet resonante Ein-Photonenanregungen und die daraus resultierenden CD-Effekte in der Ionisation von 3-Methylcyclopentanon (3-MCP). Der CD in Ionenausbeuten wurde in einer (1+2)-resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI) im Rahmen meiner Diplomarbeit wellenlängenabhängig charakterisiert <sup>55</sup>. Dabei wurde außerdem deutlich, dass, für die Anregung eines  $n \rightarrow \pi^*$  Übergangs der Carbonylgruppe, Cyclopentanon besser als Referenz geeignet ist als *ortho*-Xylol, welches keine Carbonylgruppe aufweist <sup>55</sup>. Aus den erhaltenen Unterschieden im Vergleich zu den Experimenten in der ns-LIMS resultierte die Frage inwiefern der CD in Ionenausbeuten in (1+2)-REMPI von der Pulsdauer beeinflusst wird. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurde ein Littrow-Pulsformer für den ultravioletten Spektralbereich aufgebaut und die Pulsdauer zwischen 50 fs und etwa 950 fs anhand des linearen Chirps variiert <sup>101</sup>. Bei einer Zentralwellenlänge von 311 nm zeigte sich ein deutlicher Anstieg des CD-Effektes des Mutterions mit ansteigender Pulsdauer, sowohl für (*R*)- als auch für (*S*)-3-MCP <sup>101</sup>. Der Anstieg findet im Wesentlichen unterhalb von 250 fs statt. Oberhalb dieser Pulsdauer ändert sich der CD-Effekt kaum. Der Verlauf des CD in Ionenausbeuten ist sowohl für negative als auch positive lineare Chirpparameter sehr ähnlich, was darauf hindeutet, dass nicht die Form des elektrischen Laserfeldes sondern die elektrische Feldstärke den genannten Anstieg des CD-Effektes bedingt, welche mit ansteigender Pulsdauer sinkt. Vergleicht man die CD-Werte, für die kleinsten Pulsdauern, mit den Werten, welche für die längsten Laserpulse erhalten werden, so zeigt sich eine Verstärkung des CD-Effektes in etwa um den Faktor 4 für (*R*)-3-MCP und in etwa 7 für (*S*)-MCP, welcher aufgrund der experimentellen Unsicherheit für die Enantiomere unterschiedlich ausfällt. Der CD in Ionenausbeuten ist für die längsten untersuchten Laserpulse auch vom Betrag her vergleichbar mit dem Anisotropiefaktor in Ein-Photonenabsorption.

Um ein besseres Verständnis für die mittels fs-Laserpulsen induzierten elektronischen Prozesse im 3-MCP zu erhalten, wurden theoretische Untersuchung von Dominik Kröner durchgeführt <sup>101,130</sup>. Dabei wurden die Populationen elektronischer Zustände nach Anregungen mit zirkular polarisierten Laserpulsen berechnet. Anhand dieser wurde ein CD-Effekt  $CD[S_1]$  des ersten angeregten Zustandes  $S_1$  berechnet. Für höher angeregte Zustände wurde kein signifikanter Unterschied der Populationen für links- und rechts-

zirkular polarisierte Laserpulse in den Rechnungen gefunden<sup>130</sup>. Folglich trägt nur der  $S_1$  Zustand zum CD-Effekt bei. Mit kurzen Laserpulsen werden energetisch höhere Zustände angeregt, weshalb der CD in Ionenausbeuten und  $CD[S_1]$  sinken. Der Vergleich des  $CD[S_1]$  mit dem CD in Ionenausbeuten zeigt eine gute Übereinstimmung in der Pulsdauerabhängigkeit beider, allerdings werden für  $CD[S_1]$  etwa viermal so große CD-Effekte beobachtet wie für den CD in Ionenausbeuten.

Im zweiten Teil dieser Dissertation wurden CD-Effekte in nicht-linearen optischen Prozessen untersucht. Anhand des CD in Ionenausbeuten von (*R*)-Propylenoxid ((*R*)-PO) bei Zentralwellenlängen von 810 nm und 878 nm wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass CD-Effekte auch in Fünf- bzw. Sieben-Photonenprozessen beobachtet werden können<sup>110</sup>. Weiterhin lässt sich anhand der Photonenenergie bei 878 nm und der Anzahl der im Ionisationsprozess beteiligten Photonen schließen, dass es sich um eine Mehrphotonenionisation ohne resonante Zwischenstufen handelt. Das ist bemerkenswert, da alle bis dahin bekannten Arbeiten auf dem Gebiet der Chiralitätsanalyse mittels LIMS Ein- oder Zwei-Photonenresonanzen nutzen<sup>41,43,44</sup>. Weiterhin ist interessant, dass die CD in Ionenausbeuten von (*R*)-PO bei 810 nm und 878 nm eine Größenordnung größer sind als der CD-Effekt in Ein-Photonenabsorption. Für (1+n)-REMPI wurden stets CD-Effekte beobachtet, bei denen der CD in Ein-Photonenabsorption und der CD in Ionenausbeuten in der Größenordnung<sup>43,56,101</sup>. Der nicht-lineare Charakter der beobachteten CD-Effekte des PO wird dadurch bestätigt. Bei genauerer Untersuchung des CD in Ionenausbeuten der Fragmentionen wurde sowohl bei 810 nm als auch bei 878 nm ein Unterschied in den Vorzeichen der CD-Effekte aller Fragmentionen und des CD-Effekts des Mutterions gefunden<sup>158</sup>. Wiederum die erste Beobachtung eines solchen Effektes und im Gegensatz zu (1+n)-REMPI, bei denen für das Mutterion und die Fragmentionen die gleichen Vorzeichen im CD in Ionenausbeuten beobachtet wurden<sup>40,56</sup>. Aufgrund der geringen Pulsdauer der fs-Laserpulse kann davon ausgegangen werden, dass die Fragmentation erst nach der Ionisation erfolgt<sup>92</sup>. Daher wäre es möglich, dass der Unterschied in den Vorzeichen der CD in Ionenausbeuten von Mutterion und Fragmention durch einen starken CD-Effekt des zunächst gebildeten Mutterions entsteht. Dieser Effekt könnte auch durch den nicht-resonanten Charakter der Chiralitätsanalyse bedingt werden, oder mit der Erzeugung von elektronischen Wellenpaketen verknüpft sein<sup>158</sup>. Abschließend lässt sich diese Frage ohne eine theoretische Beschreibung der Fragmentation oder des

CD-Effektes eines Ions wahrscheinlich nicht beantworten. Die gefundenen CD-Werte für das Mutterion und die Fragmentionen des PO wurden auch in Abhängigkeit des linearen Chirpparameters untersucht <sup>158</sup>, wobei ein betragsmäßiger Anstieg des CD in Ionenausbeuten mit ansteigender Pulsdauer beobachtet wird. Schließlich wurde auch der Einfluss der Laserpulsenergie auf den CD-Effekt untersucht. Dabei wurde auch der CD in Ionenausbeuten für alle analysierten Ionen bestimmt. Generell wurde mit ansteigender Laserpulsenergie eine Verringerung des CD-Effektes beobachtet. Die Unterschiede in den Ionenausbeuten für links- und rechts-zirkular polarisierte Laserpulse werden für ansteigende Laserpulsenergie also geringer. Daraus lässt sich folgern, dass für hohe Intensitäten im Laserfokus alle Moleküle unabhängig von der Drehrichtung des Lichtes ionisiert werden, wobei ein vergleichbaren Effekt auch für ns-LIMS Experimente mit 3-MCP gefunden wurde <sup>129</sup>. Interessant ist auch, dass für geringe Intensitäten die CD-Effekte der Gesamtionenausbeuten aller analysierten Spezies im Vorzeichen mit dem CD der Fragmentionen übereinstimmt. Auch der CD aller analysierten Ionen nähert sich mit ansteigender Laserpulsenergie einem Wert von null an.

Ausgehend von der enantiosensitiven Chiralitätsanalyse von PO mit Zentralwellenlängen um 800 nm wurden Untersuchungen der Enantiomere von Butylenoxid bei 800 nm durchgeführt. Dabei konnte kein CD in Ionenausbeuten gemessen werden, mit dem eine Unterscheidung der Enantiomere von Butylenoxid möglich wäre. Das lässt sich wahrscheinlich mit der großen Differenz der zirkularen Anteile für LCP und RCP erklären, welche 17% betrug. Bei den Chiralitätsanalysen von PO und 3-MCP wurden generell Differenzen von unter 5% beobachtet.

Weiterhin wurden (*R*)- und (*S*)-Phenylethylenoxid bei Zentralwellenlängen von 878 nm, 810 nm und 540 nm mit zirkular polarisierten fs-Laserpulsen ionisiert und ein CD in Ionenausbeuten bestimmt. Dabei wurde untersucht, ob sich CD-Effekte für die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge des aromatischen Systems im ultravioletten Spektralbereich durch nicht-lineare optische Übergänge messen lassen. Sowohl für 878 nm als auch für 810 nm weisen die Pulsenergieabhängigen Ionenausbeuten auf einen Drei-Photonenübergang bzw. auf Sättigungseffekte hin, und für keine der Wellenlängen lassen sich signifikante CD-Effekte bestimmen, welche symmetrisch bezüglich eines CD-Wertes von null sind. Bei einer Zentralwellenlänge von 540 nm könnte die Ionisation über eine resonante Zwei-Photonenabsorption oder über eine direkte Vier-Photonenionisation stattfinden. Auch hier

wird kein signifikanter CD-Effekt für die Enantiomere von Phenylethylenoxid gemessen, was wahrscheinlich auf die geringen zirkularen Anteile von 74.1% für LCP und 67.9% für RCP zurückzuführen ist.

Schließlich wurde der CD in Ionenausbeuten der vier Isomere von 1-Phenylpropylenoxid intensiv unter verschiedenen experimentellen Bedingungen bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm untersucht. Unter anderem stellte sich die Frage, ob sich anhand der CD-Effekte von Fragmentationen Rückschlüsse auf die absolute Konfiguration von Stereozentren möglich ist. Dabei wurde sowohl der Einfluss der Laserpulsenergie, die auch des linearen Chirps und der Referenzsubstanz berücksichtigt. Für die meisten Laserpulsparameter können keine signifikanten CD-Effekte gefunden werden, welche für ein entsprechendes Enantiomerenpaar symmetrisch zu einem CD-Wert von null sind. Lediglich für 25  $\mu\text{J}$  und 30  $\mu\text{J}$  werden für das (*R,R*)- und das (*S,S*)-Enantiomer CD in Ionenausbeuten für  $m/z = 134, 133, 119$  und 90 gemessen, welche unterscheidbar und symmetrisch zu einem CD-Wert von null sind. Diese wurden mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Referenz erhalten, welches, im Vergleich mit Tetramethyloxiran, besser zur Referenzierung unter diesen Bedingungen geeignet ist. Das weist darauf hin, dass die gemessenen CD-Effekte von aromatischen System und nicht vom Epoxid-Chromophor resultieren. Sowohl das (*R,S*)- als auch das (*S,R*)-Enantiomer zeigen keine vom Racemat unterscheidbaren CD-Effekte, was wahrscheinlich auf die geringere optische Reinheit dieser Enantiomere im Vergleich zum (*R,R*)-/(*S,S*)-Enantiomerenpaar zurückzuführen ist. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich nicht klären, ob eine Bestimmung der Konfiguration von Stereozentren anhand des CD-Effektes von Fragmentationen möglich ist.

Zusammenfassend betrachtet zeigt die vorliegende Doktorarbeit, dass eine enantiosensitive Chiralitätsanalyse auch mit Laserpulse im Bereich einiger fs anhand des CD in Ionenausbeuten möglich ist. Außerdem konnte gezeigt werden, dass gechirpte Laserpulse in der Lage sind die relativ geringen CD-Effekte zu verstärken. Diese Verstärkung hängt mit der sinkenden elektrischen Feldstärke mit ansteigender Pulsdauer zusammen, ist unabhängig vom Vorzeichen des Chirps und ist für alle hier betrachteten Moleküle mehr oder weniger stark ausgeprägt. Anhand der Experimente mit Propylenoxid konnte gezeigt werden, dass CD-Effekt auch in nicht-linearen optischen Prozessen möglich ist, bei denen bis zu sieben Photonen involviert sind. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Daten auf eine reine Mehrphotonenionisation ohne resonante Zwischenstufen



hinweisen. Damit liefert diese Arbeit die ersten Hinweise auf CD-Effekte in nicht-resonanter Ionisation. Für die Fragmentationen wurde ein anderes Vorzeichen des CD in Ionenausbeuten beobachtet als für das Mutterion von PO, was die erste Beobachtung eines solchen Effektes darstellt. Der Ursprung dafür ist noch unklar, mögliche Erklärungsansätze werden in dieser Arbeit vorgestellt. Anhand von Untersuchungen weiterer chiraler Epoxide zeigte sich, dass die CD-Effekte in nicht-linearen optischen Prozessen nicht trivial abzuschätzen sind und unter Umständen stärker von der genauen elektronischen Gesamtstruktur eines Moleküls beeinflusst werden, als von einzelnen Chromophoren.



## Kapitel 6

### Ausblick

Für weitere Untersuchungen bietet sich zunächst eine Veränderung der Auswertungsroutine und des Messablaufs an. Während in dieser Arbeit Mittelwerte aus den Massenspektren gebildet und diese zur Analyse herangezogen werden, könnte eine Analyse der einzelnen Spektren direkt zu einem geringeren Einfluss von Fluktuationen in den experimentellen Bedingungen führen. Dabei könnte die, in der Bachelorarbeit von Pierre Türschmann entwickelte, Messroutine verwendet werden, welche eine Detektion und Analyse von einzelnen Massenspektren erlaubt <sup>188</sup>. Auch eine direkte Referenzierung der Ionenausbeuten für links- und rechts-zirkular polarisierte Laserpulse ist unter Umständen mit geringeren Abweichungen verbunden, als die Berechnung eines CD-Wertes der Referenz und anschließender Korrektur um diesen Wert <sup>149,153</sup>.

Weiterhin besteht ein fundamentales Interesse an der Unterscheidbarkeit von CD-Effekten aus resonanten Mehrphotonenprozessen, und den CD-Effekten, aus nicht-resonanter MPI. Bei einem resonanten CD-Effekt, sollten Populationen der angeregten Zwischenzustände anhand von Anregungs- Abfrage-Experimenten nachgewiesen werden können. In nicht-resonanter MPI sollten keine solchen Zustände populierte werden. Dafür bietet sich die Untersuchung von PO bei Zentralwellenlängen von 810 nm und 878 nm, an welche potentiell nicht-resonante CD-Effekte zeigen. Weiterhin könnten zusätzliche Hinweise auf den Ursprung der unterschiedlichen Vorzeichen in den CD-Effekten des Mutterions und der Fragmentationen erhalten werden.

Anschließend wäre das genauere Studium der CD-Effekte der Isomere von



1-Phenylpropylenoxid interessant. Die mögliche Unterscheidung des (*R,R*)- und des (*S,S*)-Enantiomers anhand der CD-Werte bei 810 nm sollte durch Messung der racemischen Mischung verifiziert werden. Ausgehend davon wäre eine systematische Untersuchung der CD in Ionenausbeuten für resonante Anregungen mit unterschiedlicher Photonenanzahl möglich. Das könnte einen besseren Einblick in die Eigenschaften von CD-Effekten in Mehrphotonenprozessen liefern, welche, mit Ausnahme der hier gezeigten Ergebnisse, mit mehr als zwei Photonen kaum bekannt sind.

Da die Pulsformung von fs-Laserpulsen eine Vielzahl von elektrischen Lichtfeldern erzeugen kann, ist der Ansatz der *kohärenten Kontrolle* für die Chiralitätsanalyse mittels fs-LIMS interessant. Dabei würde durch eine Rückkopplung z. B. in Form eines genetischen Algorithmus die gezielte Maximierung des CD in Ionenausbeuten möglich z. B.<sup>189</sup>. Diese Methode könnte auch mit dem Aufbau eines zweiten Massenspektrometers verbunden werden. Damit wäre die gezielte Suche nach experimentellen Parametern, für welche z. B. die Diastereomere von PPO unterscheidbar wären deutlich vereinfacht.

Da die Photoionisation eines neutralen Moleküls sowohl ein Photoion wie auch ein Photoelektron bilden muss, und sowohl anhand der winkelaufgelösten Verteilung wie auch der Ionenausbeute CD-Effekte nachgewiesen werden konnten, ist ein Koinzidenzexperiment beider (*engl. photoelectron- photoion-coincidence, PEPICO*) eine Möglichkeit mehr über CD-Effekte in Ionisationsprozessen zu erfahren. Li *et al.* konnten für das Gesamtsignal der Elektronen sowie für die Ionenausbeuten einen CD-Effekt messen<sup>41</sup>. Dabei werden sowohl für die Elektronen wie auch die Ionen, die gleichen CD-Werte bestimmt. Ein Koinzidenz-Experiment könnte z. B. für PO besonders von Interesse sein, da dem Ionensignal der Fragmente und des Mutterions die entsprechenden Elektronen zugewiesen werden könnten. Weiterhin wäre dabei ein Vergleich des Gesamtsignals der Elektronen sowie des winkelaufgelösten Signals interessant, da klassische PECD-Messungen nur aufgrund der räumlichen Auflösung möglich sind<sup>38,127,128</sup>.





## Kapitel 7

### Summary

For this PhD thesis chirality analysis *via* circularly polarized fs-laser pulses is combined with laser ionization mass spectrometry (LIMS). The ion yields for left- and right circularly polarized laser pulses were measured and the circular dichroism (CD) in ion yields was determined. Special interest was given to the influence of laser pulse parameters on the chiral distinction expressed by the CD in ion yield. For the correction of experimental imperfections an achiral reference was used. Since any determined CD-effect for this reference is artificial, systematic errors, such as deviations of ideal circular polarization, and fluctuations e. g. in laser pulse energy can be corrected.

In the first part of this PhD thesis chirality analysis in (1+2)-resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) of 3-Methylcyclopentanone (3-MCP) was investigated. The wavelength dependence of the CD-Effect between 300 nm and 330 nm was measured during my diploma thesis <sup>55</sup>. Since a  $n \rightarrow \pi^*$  transition of the carbonyl chromophore is excited a reference substance exhibiting the same transition (here: cyclopentanone) proved to be favorable compared to a reference substance without such transition (here: *ortho*-xylene). By comparison of the CD in ion yield in fs-LIMS with the CD-effect measured with ns-laser pulses <sup>42</sup> a difference of absolute values was observed. To further investigate how the CD in ion yield is influenced by the laser pulse duration a pulse shaper for ultraviolet light was used <sup>59</sup>. A linear chirp was introduced, which influenced the laser pulse duration. The observed CD in ion yield for both enantiomers of 3-MCP increases with increasing linear chirp and pulse duration. The increase is more pronounced for pulse



durations between 50 fs and 250 fs. For longer pulses the CD in ion yield does not change significantly. Interestingly, the sign of the linear chirp parameter has no effect on the chiral distinction, indicating that the electric field strength is responsible for the observed increase of the CD in ion yield <sup>101</sup>. For further understanding of these results, theoretical investigations were performed by Dominik Kröner <sup>101,130</sup>. Since the CD in ion yield in (1+2)-REMPI is dominated by the resonant absorption, a theoretical study of the absorption step can also improve the understanding of experimental results in fs-LIMS. Consequently, the populations  $P[S_n]$  of the excited states  $S_n$  were investigated as a function of the linear chirp for left- and right circularly polarized fs-laser pulses,  $P_{LCP}[S_n]$  and  $P_{RCP}[S_n]$  respectively. Only the first excited state  $S_1$  showed significant differences for  $P_{LCP}[S_1]$  and  $P_{RCP}[S_1]$ . For shorter pulses higher excited states are populated, and the overall chiral distinction as well as the CD-effect of the first excited state is decreasing <sup>101,130</sup>. By comparison of the theoretical and the experimental CD-effect, a good agreement of the pulse duration dependence is observed. Nevertheless, for the longest pulses investigated the theoretical values exceed the experimental ones by approximately a factor of four. To fully understand this discrepancy the ionization process has to be included in the theoretical investigations.

In the second part of this thesis non-linear chiroptical ionization is studied. For this purpose several chiral epoxides are investigated using different ionization and or excitation conditions. For (*R*)-propylene oxide a CD in ion yield of approximately 2% was observed using laser pulses with central wavelengths of 810 nm and 878 nm. This CD-effect is one order of magnitude larger than the anisotropy factor in one-photon absorption <sup>110,158</sup>. Since in (1+n)-REMPI the observed CD in ion yield and the CD-effect in one-photon absorption had the same value, this clearly shows the non-linear nature of the CD in ion yield for (*R*)-propylene oxide at 810 nm and 878 nm. By studying the ion yields as a function of laser pulse energy, one can assume a five-photon process for 810 nm and a seven-photon process for 878 nm. For ionization with 810 nm a five-photon resonant excitation can be reasoned, since a excited state would be reached. The seven-photon process at 878 nm would lead to a direct multiphoton ionization of propylene oxide without resonant excitation of intermediate excited states <sup>110</sup>. This would be the first demonstration of a chiroptical method based on direct multiphoton ionization. It is interesting to note, that the CD-effects for 810 nm and 878 nm are quite similar, indicating they may result for the same chiroptical



process. By taken into account the CD in ion yield for fragment ions at 810 nm a difference in sign for the parent ion and the fragment ions was observed <sup>158</sup>. This holds true for both enantiomeric forms of propylene oxide and was indeed also observed for ionization with 878 nm. Apparently, the reaction pathways leading to the parent ion and the fragment ions exhibit different chirality. Due to the short pulse duration of fs-laser pulses, fragmentation is expected to occur after the ionization. Furthermore, it could be reasoned that the chirality of the parent ion is different from the chirality of the neutral molecule. Consequently, the fragment ions would resemble the chirality of the parent ion, while the parent ion resembles the chirality of the neutral molecule. Additional possible explanations are discussed in this thesis. Also, the difference in signs of parent ion and fragment ions is in contrast to (1+n)-REMPI, where the same sign was observed for parent and fragment ions <sup>42,56</sup>. Due to this difference it is interesting to analyze the CD-effect of all investigated ions. Furthermore, measurements regarding the influence of the laser pulse energy on this CD of the total ion yield (for all ions investigated) and on the CD-effect of distinct ions are performed. The CD-effects of distinct ions is decreasing with increasing laser pulse energy, indicating that high laser intensities ionize all molecules in the focus volume, disregarding the chirality of the molecules. This holds true for the CD of all ions analyzed. Despite the fact, that the parent ion is the most intense signal in the mass spectrum the CD of all ions analyzed is dominated by the CD-effect of the fragment ions, because both CD values agree in sign. Finally, the laser pulse duration was varied and the CD in ion yield for the parent ion and for the fragment ions of propylene oxide was determined. Comparable to the results for 3-MCP <sup>101</sup> no effect for the sign of the chirp was observed, and the value of the CD in ion yield is increasing with increasing pulse duration <sup>158</sup>.

Subsequently, experiments studying different excitation- and ionization-schemes for additional epoxides were performed. First of all, the enantiomers of butylene oxide did not show a significant CD in ion yield at a central wavelength of 800 nm. This is most likely due to large differences (17%) in the amount of circular polarization for left- and right-circularly polarized laser fields. For the chiroptical ionization of propylene oxide and 3-MCP this difference was smaller than 5%, confirming the importance of high amount of circular polarization.

At central wavelengths of 878 nm, 810 nm and 540 nm the possibility of observing non-linear chiroptical ionization for (*R*)- and (*S*)-phenylethylene oxide is investigated.



Using these wavelengths  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of the aromatic ring can be excited with two or more photons. For 810 nm and 878 nm the pulse energy dependence of ion yields indicate a three-photon process, which can be reasoned by assuming a (3+3)-REMPI for 810 nm or by a saturation effect for both wavelength. Nevertheless, no significant CD-effect was observed. The ionization at 540 nm takes place using four photons, which together exceed the ionization potential of phenylethylene oxide. Since the circular amount for left- and right-circularly polarized laser pulses were very small (74.1% and 67.9%, respectively), no significant CD in ion yield could be determined.

Recalling the differences in signs of the CD-effect for parent and fragment ions of propylene oxide one pivotal question is, if this difference can result in additional information regarding the absolute configuration of carbon atoms. Does a fragment exhibit the information about absolute configuration of the carbon atom it is ejected from, by the sign of the CD-effect? To address this question, experiments ionizing the four stereoisomers of 1-phenylpropylene oxide with laser radiation at a central wavelength of 810 nm were performed. This molecule has two different chiral centers, that are differently substituted, thus allowing to analyze two different fragments, one from each chiral center. The influence of linear chirp, laser pulse energy and the reference substance were included in the chirality analysis. For most experimental parameters no significant CD in ion yield was observed. Nevertheless, for pulse energies of 25  $\mu\text{J}$  and 30  $\mu\text{J}$  a CD-effect for (*R,R*)- and (*S,S*)-1-phenylpropylene oxide for mass to charge ratios of the parent ion and larger fragments was observed. A distinction of the two enantiomers is possible using these values, but has yet to be confirmed by the investigation of the racemic mixture, which should exhibit CD values that are not overlapping with the values of the enantiomeric pure forms. Whether or not, the CD-effect of fragment ions resembles the absolute configuration of the carbon atom can not be answered with the current results, since the (*R,S*)- and (*R,S*)-enantiomers did not show a significant CD-effect. This may be explained by the lower optical purity (85% - 86%) of these enantiomers compared to the (*R,R*)- and (*S,S*)-forms with higher optical purity (97% - 98% ).

In conclusion the experiments in this PhD thesis showed that chiroptical ionization is possible using ultrashort fs-laser pulses. Chirped laser pulses can increase the small differences in ion yields for left- and right-circularly polarized light, for all molecules investigated. A general agreement of CD-values obtained by one-photon absorption



spectroscopy and the CD in ion yield in (1+n)-REMPI experiments is confirmed. To the best knowledge, the first highly non-linear chirality analysis is reported. More importantly, hints for CD-effects under non-resonant conditions in multiphoton ionization without the excitation of intermediate states are observed. The values of such CD-effects exceed the CD in one-photon absorption by one order of magnitude. Furthermore, the first observation of different chirality in the reaction pathways for the formation of the parent ion and the fragment ions is shown. Possible explanations are discussed.



## Kapitel 8

### Literatur

1. Kant, I. *Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik, die als Wissenschaft wird auftreten können*. (F. Meiner, 1976).
2. Longo, M. J. Detection of a dipole in the handedness of spiral galaxies with redshifts. *Physics Letters B* **699**, 224–229 (2011).
3. Shamir, L. Handedness asymmetry of spiral galaxies with shows cosmic parity violation and a dipole axis. *Physics Letters B* **715**, 25–29 (2012).
4. Quack, M. Wie wichtig ist Paritätsverletzung für die molekulare und biomolekulare Chiralität? *Angewandte Chemie* **114**, 4812–4825 (2002).
5. Quack, M. Struktur und Dynamik chiraler Moleküle. *Angewandte Chemie* **101**, 588–604 (1989).
6. Wu, C. S. Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay. *Physical Review* **105**, 1413–1415 (1957).
7. Garwin, R., Lederman, L. & Weinrich, M. Observations of the Failure of Conservation of Parity and Charge Conjugation in Meson Decays: the Magnetic Moment of the Free Muon. *Physical Review* **105**, 1415–1417 (1957).
8. Friedman, J. & Telegdi, V. Nuclear Emulsion Evidence for Parity Nonconservation in the Decay Chain  $\pi^+-\mu^+-e^+$ . *Physical Review* **105**, 1681–1682 (1957).
9. Nambu, Y. Nobel Lecture: Spontaneous symmetry breaking in particle physics: A case of cross fertilization. *Reviews of Modern Physics* **81**, 1015–1018 (2009).
10. Quack, M. On the measurement of the parity violating energy difference between enantiomers. *Chemical Physics Letters* **132**, 147–153 (1986).
11. Darquié, B. *et al.* Progress toward the first observation of parity violation in chiral molecules by high-resolution laser spectroscopy. *Chirality* **22**, 870–884 (2010).
12. Barron, L. D. Cosmic Chirality both True and False. *Chirality* **24**, 957–958 (2012). doi:10.1002/chir.22106
13. Pasteur, L. Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire. **26**, 535–538 (1848).
14. Pasteur, L. Sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire. *Annales de Chimie et de Physique* **24**, 442–459
15. Prelog, V. Chirality in chemistry. *Science* **193**, 17–24 (1976).



16. Sharpless, K. B. Auf der Suche nach neuer Reaktivität (Nobel-Vortrag) Copyright© The Nobel Foundation 2002. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags. Abdruck in veränderter Fassung mit freundlicher Genehmigung aus „Coelacanth and Catalysis“: K. B. Sharpless, *Tetrahedron* 1994, 50, 4235. *Angewandte Chemie* **114**, 2126 (2002).
17. Noyori, R. Asymmetrische Katalyse: Kenntnisstand und Perspektiven (Nobel-Vortrag) Copyright© The Nobel Foundation 2002. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags. *Angewandte Chemie* **114**, 2108 (2002).
18. Knowles, W. S. Asymmetrische Hydrierungen (Nobel-Vortrag) Copyright© The Nobel Foundation 2002. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags. *Angewandte Chemie* **114**, 2096 (2002).
19. Berova, N. *Circular dichroism : principles and applications*. (Wiley-VCH, 2000).
20. Cintas, P. Ursprünge und Entwicklung der Begriffe Chiralität und Händigkeit in der chemischen Sprache. *Angewandte Chemie* **119**, 4090–4099 (2007).
21. Brunner, H. *Rechts oder links : in der Natur und anderswo*. (Wiley-VCH, 1999).
22. Cahn, R. S., Ingold, C. & Prelog, V. Spezifikation der molekularen Chiralität. *Angewandte Chemie* **78**, 413–447 (1966).
23. Quack, M. & Stohner, J. Influence of Parity Violating Weak Nuclear Potentials on Vibrational and Rotational Frequencies in Chiral Molecules. *Physical Review Letters* **84**, 3807–3810 (2000).
24. Friedman, L. & Miller, J. G. Odor Incongruity and Chirality. *Science* **172**, 1044–1046 (1971).
25. Russell, G. F. & Hills, J. I. Odor Differences between Enantiomeric Isomers. *Science* **172**, 1043–1044 (1971).
26. Belitz, H.-D., Grosch, W. & Schieberle, P. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie : mit über 900 Formeln und 620 Tabellen*. (Springer, 2001).
27. Evans, A. M. Enantioselective pharmacodynamics and pharmacokinetics of chiral non-steroidal anti-inflammatory drugs. *European Journal of Clinical Pharmacology* **42**, 237–256 (1992).
28. Ding, Y.-S. *et al.* Brain kinetics of methylphenidate (Ritalin) enantiomers after oral administration. *Synapse* **53**, 168–175 (2004).
29. Reist, M., Carrupt, P.-A., Francotte, E. & Testa, B. Chiral Inversion and Hydrolysis of Thalidomide: Mechanisms and Catalysis by Bases and Serum Albumin, and Chiral Stability of Teratogenic Metabolites. *Chemical Research in Toxicology* **11**, 1521–1528 (1998).
30. Eriksson, T., Björkman, S., Roth, B., Fyge, Årsa & Höglund, P. Stereospecific determination, chiral inversion in vitro and pharmacokinetics in humans of the enantiomers of thalidomide. *Chirality* **7**, 44–52 (1995).
31. E. J. Ariens. Stereochemistry, a Basis for Sophisticated Nonsense in Pharmacokinetics and Clinical Pharmacology. *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **26**, 663–668 (1984).
32. Le Barbu, K. *et al.* Spectroscopic studies of enantiomeric discrimination in jet-cooled chiral complexes. *Chirality* **13**, 715–721 (2001).
33. Dale, J. A., Dull, D. L. & Mosher, H. S. .alpha-Methoxy-alpha-trifluoromethylphenylacetic acid, a versatile reagent for the determination of enantiomeric composition of alcohols and amines. *The Journal of Organic Chemistry*





- 34**, 2543–2549 (1969).
34. Dale, J. A. & Mosher, H. S. Nuclear magnetic resonance enantiomer reagents. Configurational correlations via nuclear magnetic resonance chemical shifts of diastereomeric mandelate, O-methylmandelate, and .alpha-methoxy-alpha-trifluoromethylphenylacetate (MTPA) esters. *Journal of the American Chemical Society* **95**, 512–519 (1973).
35. Alagna, L. *et al.* X-Ray Natural Circular Dichroism. *Physical Review Letters* **80**, 4799–4802 (1998).
36. Abbate, S. *et al.* Vibrational circular dichroism as a criterion for local-mode versus normal-mode behavior. Near-infrared circular dichroism spectra of some monoterpenes. *Journal of the American Chemical Society* **111**, 836–840 (1989).
37. Abbate, S., Longhi, G. & Santina, C. Theoretical and experimental studies for the interpretation of vibrational circular dichroism spectra in the CH-stretching overtone region. *Chirality* **12**, 180–190 (2000).
38. Böwering, N. *et al.* Asymmetry in Photoelectron Emission from Chiral Molecules Induced by Circularly Polarized Light. *Physical Review Letters* **86**, 1187–1190 (2001).
39. Garcia, G. A. *et al.* Circular dichroism in the photoelectron angular distribution from randomly oriented enantiomers of camphor. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 8781 (2003).
40. Boesl von Grafenstein, U. & Bornschlegl, A. Circular Dichroism Laser Mass Spectrometry: Differentiation of 3-Methylcyclopentanone Enantiomers. *ChemPhysChem* **7**, 2085–2087 (2006).
41. Li, R., Sullivan, R., Al-Basheer, W., Pagni, R. M. & Compton, R. N. Linear and nonlinear circular dichroism of R-(+)-3-methylcyclopentanone. *The Journal of Chemical Physics* **125**, 144304 (2006).
42. Logé, C., Bornschlegl, A. & Boesl, U. Progress in circular dichroism laser mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **395**, 1631–1639 (2009).
43. Logé, C. & Boesl, U. Multiphoton Ionization and Circular Dichroism: New Experimental Approach and Application to Natural Products. *ChemPhysChem* **12**, 1940–1947 (2011).
44. Logé, C. & Boesl, U. Laser mass spectrometry with circularly polarized light: two-photon circular dichroism. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2012). doi:10.1039/c2cp41405h
45. Krishnamurthy, M. & Mathur, D. Polarization-state dependence of the ionization dynamics of a chiral molecule in intense laser light. *Physical Review A* **61**, (2000).
46. Lux, C. *et al.* Zirkulardichroismus in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von Campher und Fenchon aus der Multiphotonenionisation mit Femtosekunden-Laserpulsen. *Angewandte Chemie* **124**, 5086–5090 (2012).
47. Rhee, H., June, Y.-G., Kim, Z. H., Jeon, S.-J. & Cho, M. Phase sensitive detection of vibrational optical activity free-induction-decay: vibrational CD and ORD. *Journal of the Optical Society of America B* **26**, 1008 (2009).
48. Rhee, H. *et al.* Femtosecond characterization of vibrational optical activity of chiral molecules. *Nature* **458**, 310–313 (2009).
49. Meyer-Ilse, J., Akimov, D. & Dietzek, B. Ultrafast Circular Dichroism Study of the Ring Opening of 7-Dehydrocholesterol. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 182–185 (2012).
50. Trifonov, A., Buchvarov, I., Lohr, A., Würthner, F. & Fiebig, T. Broadband femtosecond circular dichroism spectrometer with white-light polarization control.





- Review of Scientific Instruments* **81**, 043104 (2010).
51. Rhee, H., Choi, J.-H. & Cho, M. Infrared Optical Activity: Electric Field Approaches in Time Domain. *Accounts of Chemical Research* **43**, 1527–1536 (2010).
  52. Powis, I. in *Advances in Chemical Physics* (Rice, S. A.) **138**, 267–329 (John Wiley & Sons, Inc.).
  53. Nahon, L., Garcia, G. A., Harding, C. J., Mikajlo, E. & Powis, I. Determination of chiral asymmetries in the valence photoionization of camphor enantiomers by photoelectron imaging using tunable circularly polarized light. *The Journal of Chemical Physics* **125**, 114309 (2006).
  54. Garcia, G. A., Nahon, L., Harding, C. J. & Powis, I. Chiral signatures in angle-resolved valence photoelectron spectroscopy of pure glycidol enantiomers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 1628 (2008).
  55. Horsch, P. Wellenlängenabhängige Messungen des Circulardichroismus in Ionenausbeuten von 3-Methylcyclopentanon durch Femtosekunden-Laser Massenspektrometrie. (2009).
  56. Breunig, H. G. *et al.* Circular Dichroism in Ion Yields of Femtosecond-Laser Mass Spectrometry. *ChemPhysChem* **10**, 1199–1202 (2009).
  57. Möhring, J., Buckup, T., Lehmann, C. S. & Motzkus, M. Generation of phase-controlled ultraviolet pulses and characterization by a simple autocorrelator setup. *Journal of the Optical Society of America B* **26**, 1538 (2009).
  58. Möhring, J., Buckup, T. & Motzkus, M. Shaper-assisted ultraviolet cross correlator. *Optics Letters* **35**, 1816 (2010).
  59. Balling, P., Maas, D. & Noordam, L. Interference in climbing a quantum ladder system with frequency-chirped laser pulses. *Physical Review A* **50**, 4276–4285 (1994).
  60. Fischer, P. & Hache, F. Nonlinear optical spectroscopy of chiral molecules. *Chirality* **17**, 421–437 (2005).
  61. Dhenaut, C. *et al.* Chiral metal complexes with large octupolar optical nonlinearities. *Nature* **374**, 339–342 (1995).
  62. Boyd, R. W., Sipe, J. E. & Milonni, P. W. Chirality and polarization effects in nonlinear optics. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **6**, S14–S17 (2004).
  63. Toro, C. *et al.* Two-Photon Absorption Circular Dichroism: A New Twist in Nonlinear Spectroscopy. *Chemistry - A European Journal* **16**, 3504–3509 (2010).
  64. Simpson, G. J. Molecular Origins of the Remarkable Chiral Sensitivity of Second-Order Nonlinear Optics. *ChemPhysChem* **5**, 1301–1310 (2004).
  65. Rizzo, A., Lin, N. & Ruud, K. Ab initio study of the one- and two-photon circular dichroism of (*R*)-(+)-3-methyl-cyclopentanone. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 164312 (2008).
  66. Toro, C. *et al.* Two-photon absorption circular-linear dichroism on axial enantiomers. *Chirality* **22**, E202–E210 (2010).
  67. Urbasch, G., Breunig, H. G. & Weitzel, K.-M. Distinction of *ortho*- and *para*-Xylene by Femtosecond-Laser Mass Spectrometry. *ChemPhysChem* **8**, 2185–2188 (2007).
  68. Wollenhaupt, M., Assion, A. & Baumert, T. in *Springer Handbook of Lasers and Optics* (Träger, F.) 937–983 (Springer New York, 2007). at <[http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-30420-5\\_12](http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-30420-5_12)>
  69. Zheltikov, A., L'Huillier, A. & Krausz, F. in *Springer handbook of lasers and optics* (Träger, F.) 157–248 (Springer, 2007).
  70. Weitzel, K.-M. Controlling the Electrons Provides Means for Controlling Chemistry. *ChemPhysChem* **8**, 213–215 (2007).



71. Znakovskaya, I. *et al.* Waveform control of orientation-dependent ionization of DCI in few-cycle laser fields. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 8653 (2011).
72. Kling, M. F. Control of Electron Localization in Molecular Dissociation. *Science* **312**, 246–248 (2006).
73. Rullière, C. *Femtosecond laser pulses principles and experiments with numerous experiments*. (Springer, 2005).
74. Weiner, A. M. *Ultrafast optics*. (Wiley, 2009).
75. Zayhowski, J. J. & Mooradian, A. Single-frequency microchip Nd lasers. **14**, 24–26 (1989).
76. Spence, D. E., Kean, P. N. & Sibbett, W. 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser. *Optics Letters* **16**, 42 (1991).
77. Sutter, D. H. *et al.* Semiconductor saturable-absorber mirror assisted Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser producing pulses in the two-cycle regime. *Optics Letters* **24**, 631 (1999).
78. Ell, R. *et al.* Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti:sapphire laser. *Optics Letters* **26**, 373 (2001).
79. Keller, U. Recent developments in compact ultrafast lasers. *Nature* **424**, 831–838 (2003).
80. Alfano, R. & Shapiro, S. Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses. *Physical Review Letters* **24**, 592–594 (1970).
81. Dudley, J. M. & Taylor, J. R. Ten years of nonlinear optics in photonic crystal fibre. *Nature Photonics* **3**, 85–90 (2009).
82. Reider, G. A. *Photonik : eine Einführung in die Grundlagen*. (Springer, 2005).
83. Paschotta, R. Article on parametric amplification, phase sensitive, amplifier, phase insensitive, signal, idler, gain, phase mismatch, fiber - Encyclopedia of Laser Physics and Technology. at <[http://www.rp-photonics.com/parametric\\_amplification.html](http://www.rp-photonics.com/parametric_amplification.html)>
84. Thorlabs Katalog. Thorlabs Katalog. (2009).
85. Hecht, E. *Optics*. (Addison-Wesley, 1998).
86. Auto-Tune: Why Pop Music Sounds Perfect -- Printout -- TIME. at <<http://www.time.com/time/printout/0,8816,1877372,00.html>>
87. Diels, J.-C. & Rudolph, W. *Ultrashort laser pulse phenomena: fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*. (Academic Press, 1996).
88. Trebino, R. *Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort laser pulses*. (Kluwer Academic, 2000).
89. Trebino, R. *et al.* Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. *Review of Scientific Instruments* **68**, 3277 (1997).
90. Trebino, R. Measuring the seemingly immeasurable. *Nature Photonics* **5**, 189–192 (2011).
91. Ashfold, M. N. R. & Howe, J. D. Multiphoton Spectroscopy of Molecular Species. *Annual Review of Physical Chemistry* **45**, 57–82 (1994).
92. Levis, R. J. & DeWitt, M. J. Photoexcitation, Ionization, and Dissociation of Molecules Using Intense Near-Infrared Radiation of Femtosecond Duration. *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 6493–6507 (1999).
93. Ledingham, K. W. D. & Singhal, R. P. High intensity laser mass spectrometry — a review. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **163**, 149–168 (1997).
94. DeWitt, M. J. & Levis, R. J. Concerning the ionization of large polyatomic molecules



- with intense ultrafast lasers. *The Journal of Chemical Physics* **110**, 11368 (1999).
95. Tchapyguine, M. *et al.* Ionization and fragmentation of C<sub>60</sub> with sub-50 fs laser pulses. *The Journal of Chemical Physics* **112**, 2781 (2000).
96. Levis, R. J. Selective Bond Dissociation and Rearrangement with Optimally Tailored, Strong-Field Laser Pulses. *Science* **292**, 709–713 (2001).
97. Dimitrovski, D., Martiny, C. & Madsen, L. Strong-field ionization of polar molecules: Stark-shift-corrected strong-field approximation. *Physical Review A* **82**, (2010).
98. Verschuur, J., Noordam, L. & Van Linden van den Heuvell, H. Anomalies in above-threshold ionization observed in H<sub>2</sub> and its excited fragments. *Physical Review A* **40**, 4383–4391 (1989).
99. Keldysh, L. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307–1314 (1965).
100. Colosimo, P. *et al.* Scaling strong-field interactions towards the classical limit. *Nature Physics* **4**, 386–389 (2008).
101. Horsch, P., Urbasch, G., Weitzel, K.-M. & Kröner, D. Circular dichroism in ion yields employing femtosecond laser ionization—the role of laser pulse duration. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 2378 (2011).
102. Faisal, F. H. M. Multiple absorption of laser photons by atoms. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **6**, L89–L92 (1973).
103. Ammosov, M. V., Delone, N. B. & Krainov, V. P. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in alternating electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP* **64**, 1191–1194 (1986).
104. Lezius, M., Blanchet, V., Ivanov, M. Y. & Stolow, A. Polyatomic molecules in strong laser fields: Nonadiabatic multielectron dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **117**, 1575 (2002).
105. Lezius, M. *et al.* Nonadiabatic Multielectron Dynamics in Strong Field Molecular Ionization. *Physical Review Letters* **86**, 51–54 (2001).
106. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484 (1927).
107. Barth, I. & Smirnova, O. Nonadiabatic tunneling in circularly polarized laser fields: Physical picture and calculations. *Physical Review A* **84**, (2011).
108. Pfeiffer, A. N. *et al.* Attoclock reveals natural coordinates of the laser-induced tunnelling current flow in atoms. *Nature Physics* **8**, 76–80 (2011).
109. *Photoionization and photodetachment 1*. (World Scientific, 2000).
110. Horsch, P., Urbasch, G. & Weitzel, K.-M. Circular Dichroism in Ion Yields in Multiphoton Ionization of (*R*)-Propylene Oxide Employing Femtosecond Laser Pulses. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **225**, 587–594 (2011).
111. Watson, J. T. *Introduction to mass spectrometry*. (Raven Press, 1985).
112. Boesl, U., Neusser, H. J. & Schlag, E. W. Multi-photon ionization in the mass spectrometry of polyatomic molecules: Cross sections. *Chemical Physics* **55**, 193–204 (1981).
113. Wiley, W. C. & McLaren, I. H. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments* **26**, 1150 (1955).
114. Boesl, U., Weinkauff, R. & Schlag, E. W. Reflectron time-of-flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **112**, 121–166 (1992).
115. Tanaka, K. The Origin of Macromolecule Ionization by Laser Irradiation (Nobel



- Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **42**, 3860–3870 (2003).
116. Wang, T.-I., Chu, C.-W., Hung, H.-M., Kuo, G.-S. & Han, C.-C. Design parameters of dual-stage ion reflectrons. *Review of Scientific Instruments* **65**, 1585 (1994).
117. Mamyrin, B. A., Karataev, V. I., Shmikk, D. V. & Zagulin, V. A. The Mass-Reflectron, a New Nonmagnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer with High Resolution. **37**, 45–48 (1973).
118. Frensel, A.-J. *Bull. Sci. Soc. Philomath* 147–158 (1824).
119. Schellman, J. A. Circular dichroism and optical rotation. *Chemical Reviews* **75**, 323–331 (1975).
120. Berova, N., Bari, L. D. & Pescitelli, G. Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. *Chemical Society Reviews* **36**, 914 (2007).
121. Brittain, H. G. & Richardson, F. S. Circularly polarized emission studies on the chiral nuclear magnetic resonance lanthanide shift reagent tris(3-trifluoroacetyl-d-camphorato)europium(III). *Journal of the American Chemical Society* **98**, 5858–5863 (1976).
122. Keiderling, T. A. Protein and peptide secondary structure and conformational determination with vibrational circular dichroism. *Current Opinion in Chemical Biology* **6**, 682–688 (2002).
123. Lischke, T. *et al.* Circular dichroism in valence photoelectron spectroscopy of free unoriented chiral molecules: Camphor and bromocamphor. *Physical Review A* **70**, (2004).
124. Barron, L. D., Bogaard, M. P. & Buckingham, A. D. Raman scattering of circularly polarized light by optically active molecules. *Journal of the American Chemical Society* **95**, 603–605 (1973).
125. Barron, L. D. Magnetic vibrational optical activity in the resonance Raman spectrum of ferrocytochrome c. *Nature* **257**, 372–374 (1975).
126. Barron, L. D. From Cosmic Chirality to Protein Structure: Lord Kelvin's Legacy. *Chirality* **24**, 879–893 (2012). doi:10.1002/chir.22017
127. Ritchie, B. Theory of the angular distribution for ejection of photoelectrons from optically active molecules and molecular negative ions. II. *Physical Review A* **14**, 359–362 (1976).
128. Ritchie, B. Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions. *Physical Review A* **13**, 1411–1415 (1976).
129. Bornschlegl, A., Logé, C. & Boesl, U. Investigation of CD effects in the multi photon ionisation of (*R*)-(+)-3-methylcyclopentanone. *Chemical Physics Letters* **447**, 187–191 (2007).
130. Kröner, D. Chiral Distinction by Ultrashort Laser Pulses: Electron Wavepacket Dynamics Incorporating Magnetic Interactions. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 14510–14518 (2011).
131. Condon, E. U. Theories of Optical Rotatory Power. *Reviews of Modern Physics* **9**, 432–457 (1937).
132. Tinoco, I. Two-photon circular dichroism. *The Journal of Chemical Physics* **62**, 1006 (1975).
133. Rizzo, A., Jansík, B., Pedersen, T. B. & Ågren, H. Origin invariant approaches to the calculation of two-photon circular dichroism. *The Journal of Chemical Physics* **125**, 064113 (2006).





134. Rizzo, A. & Vahtras, O. Ab initio study of excited state electronic circular dichroism. Two prototype cases: Methyl oxirane and (*R*)-(+)-1,1'-bi(2-naphthol). *The Journal of Chemical Physics* **134**, 244109 (2011).
135. Meath, W. J. & Power, E. A. Differential multiphoton absorption by chiral molecules and the effect of permanent moments. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **20**, 1945–1964 (1987).
136. Powis, I. Photoelectron circular dichroism of the randomly oriented chiral molecules glyceraldehyde and lactic acid. *The Journal of Chemical Physics* **112**, 301 (2000).
137. Atkins, P. W., De Paula, J. & Atkins, P. W. *Atkins' Physical chemistry*. (Oxford University Press, 2002).
138. Quantronix. FALCON 527 DQE Customer Service Manual. (2003).
139. Wang, J., Weinelt, M. & Fauster, T. Suppression of pre- and post-pulses in a multipass Ti:sapphire amplifier. *Applied Physics B* **82**, 571–574 (2006).
140. Windhorn, L. Molekulare Dissoziation im elektronischen Grundzustand induziert durch Femtosekundenpulse im mittleren Infrarot. (2003).
141. She, J., Shen, S. & Wang, Q. Optimal design of achromatic quarter-wave plate using twisted nematic liquid crystal cells. *Optical and Quantum Electronics* **37**, 625–634 (2005).
142. Schirmel, N. Interferometrische Studien zur dissoziativen Femtosekunden-Laserionisation von Molekülen mit Methylgruppen. (2009).
143. Trebino, R. GRENOUILLE Model 8-50 User's Guide.
144. Sheppard, C. J. R. Approximate calculation of the reflection coefficient from a stratified medium. *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A* **4**, 665–669 (1995).
145. Lozovoy, V. V. *et al.* Control of Molecular Fragmentation Using Shaped Femtosecond Pulses. *The Journal of Physical Chemistry A* **112**, 3789–3812 (2008).
146. Mathur, D. & Rajgara, F. A. Dissociative ionization of methane by chirped pulses of intense laser light. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 5616 (2004).
147. Itakura, R., Yamanouchi, K., Tanabe, T., Okamoto, T. & Kannari, F. Dissociative ionization of ethanol in chirped intense laser fields. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 4179 (2003).
148. Schirmel, N., Reusch, N., Horsch, P. & Weitzel, K.-M. The formation of fragment ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ) from ethane in intense femtosecond laser fields - from understanding to control. *Faraday Discussion* (2013).
149. Reusch, N. Chiralitätsanalyse von Molekülen mit zwei Stereozentren mithilfe von Femtosekunden-Laserionisations-Massenspektrometrie. (2012).
150. Murakami, M., Tanaka, M., Yatsushashi, T. & Nakashima, N. Enhancement of anthracene fragmentation by circularly polarized intense femtosecond laser pulse. *The Journal of Chemical Physics* **126**, 104304 (2007).
151. Kraus, P. Untersuchungen zur Femtosekundenlaserpuls induzierten  $\text{H}^+$ -Bildung aus Ethan. (2010).
152. Moana, N. Mehrphotonen-Ionisationsspektroskopie von Ammoniak und Methylamin. (2006).
153. Logé, C. Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie. (2011).
154. Bañares, L., Baumert, T., Bergt, M., Kiefer, B. & Gerber, G. The ultrafast photodissociation of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in the gas phase. *The Journal of Chemical Physics* **108**, 5799 (1998).
155. Klar, U. *et al.* Efficient Chiral Pool Synthesis of the  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  Fragment of Epothilones.

- Synthesis* **2005**, 301–305 (2005).
156. Schurig, V., Koppenhöfer, B. & Bürkle, W. Korrelation der absoluten Konfiguration chiraler Epoxide durch Komplektierungschromatographie; Synthese und Enantiomerenreinheit von (+)- und (-)-1,2-Epoxypropan. *Angewandte Chemie* **90**, 993–995 (1978).
157. Linker, T. The Jacobsen–Katsuki Epoxidation and Its Controversial Mechanism. *Angewandte Chemie International Edition in English* **36**, 2060–2062 (1997).
158. Horsch, P., Urbasch, G. & Weitzel, K.-M. Analysis of Chirality by Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry. *Chirality* **24**, 684–690 (2012).
159. O'Toole, L., Brint, P., Kosmidis, C., Boulakis, G. & Bolovinos, A. Vacuum ultraviolet absorption spectra of methyl-substituted cyclopentanones and cyclohexanones. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **88**, 1237 (1992).
160. Pulm, F., Schramm, J., Hormes, J., Grimme, S. & Peyerimhoff, S. Theoretical and experimental investigations of the electronic circular dichroism and absorption spectra of bicyclic ketones. *Chemical Physics* **224**, 143–155 (1997).
161. Brint, P., Meshulam, E. & Gedanken, A. Excited electronic states of limonene: A circular dichroism and photoelectron spectroscopy study of d-limonene. *Chemical Physics Letters* **109**, 383–387 (1984).
162. Ballard, R. E., Mason, S. F. & Vane, G. W. Circular dichroism of dissymmetric  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones. *Discussions of the Faraday Society* **35**, 43 (1963).
163. Dekkers, H. P. J. M. & Closs, L. E. The optical activity of low-symmetry ketones in absorption and emission. *Journal of the American Chemical Society* **98**, 2210–2219 (1976).
164. Dongchan, K. & Bear, T. Gas-phase measurement of  $\Delta H^0$  between axial and equatorial conformations of 3-methylcyclopentanone. *Chemical Physics* **256**, 251–258 (2000).
165. He, J., Petrovic, A. G. & Polavarapu, P. L. Determining the Conformer Populations of (R)-(+)-3-Methylcyclopentanone Using Vibrational Absorption, Vibrational Circular Dichroism, and Specific Rotation. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 20451–20457 (2004).
166. Al-Basheer, W., Pagni, R. M. & Compton, R. N. Spectroscopic and Theoretical Investigation of (R)-3-Methylcyclopentanone. The Effect of Solvent and Temperature on the Distribution of Conformers. *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 2293–2298 (2007).
167. Lin, N. *et al.* Theory for Vibrationally Resolved Two-Photon Circular Dichroism Spectra. Application to (R)-(+)-3-Methylcyclopentanone. *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 4198–4207 (2009).
168. Ma, Y. & Salam, A. On chiral selectivity of enantiomers using a circularly polarized pulsed laser under resonant and off-resonant conditions. *Chemical Physics* **324**, 367–375 (2006).
169. Frisch, M. J. *et al.* *Gaussian 09*.
170. Shkurinov, A., Dubrovskii, A. & Koroteev, N. Second harmonic generation in an optically active liquid: Experimental observation of a fourth-order optical nonlinearity due to molecular chirality. *Physical Review Letters* **70**, 1085–1088 (1993).
171. Breest, A. *et al.* Experimental circular dichroism and VUV spectra of substituted oxiranes and thiiranes. *Molecular Physics* **82**, 539–551 (1994).
172. Miyahara, T., Hasegawa, J. & Nakatsuji, H. Circular Dichroism and Absorption Spectroscopy for Three-Membered Ring Compounds Using Symmetry-Adapted



- Cluster-Configuration Interaction (SAC-CI) Method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **82**, 1215–1226 (2009).
173. Stranges, S. *et al.* Valence photoionization dynamics in circular dichroism of chiral free molecules: The methyl-oxirane. *The Journal of Chemical Physics* **122**, 244303 (2005).
174. Stener, M., Fronzoni, G., Tommaso, D. D. & Decleva, P. Density functional study on the circular dichroism of photoelectron angular distribution from chiral derivatives of oxirane. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 3284 (2004).
175. Carnell, M. *et al.* Experimental and quantum-theoretical investigation of the circular dichroism spectrum of (*R*)-methyloxirane. **180**, 477–481 (1991).
176. Turchini, S. *et al.* Circular dichroism in photoelectron spectroscopy of free chiral molecules: Experiment and theory on methyl-oxirane. *Physical Review A* **70**, (2004).
177. Lide, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics, 2003-2004 : a ready-reference book of chemical and physical data.* (CRC Press, 2003).
178. Goswami, T., Das, D. K. & Goswami, D. Controlling the femtosecond laser-driven transformation of dicyclopentadiene into cyclopentadiene. *Chemical Physics Letters* **558**, 1–7 (2013).
179. Moore, N. P. & Levis, R. J. The strong field photoelectron spectroscopy of acetylene: Evidence for short-lived 4p gerade states via electric field-induced resonance-enhanced multiphoton ionization. *The Journal of Chemical Physics* **112**, 1316 (2000).
180. Winter, C. Circular dichroismus in Ionenausbeuten von Propylenoxid. (2009).
181. Liu, F. *et al.* A Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometric Study of Propylene Oxide in the Photon Energy Region of 10–40 eV. *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 8179–8186 (1999).
182. Schöninger, M. Untersuchungen zum Circular dichroismus von Phenylethylenoxid und Butenoxid mit Hilfe der Femtosekunden-Laserionisation. (2012).
183. McAlduff, E. J. & Houk, K. N. Photoelectron spectra of substituted oxiranes and thiiranes. Substituent effects on ionization potentials involving sigma orbitals. *Can. J. Chem.* **55**, 318–332 (1977).
184. Banerjee, S., Ravindra Kumar, G. & Mathur, D. Multiple ionization of N<sub>2</sub> in intense, linearly and circularly polarized light fields. *Physical Review A* **60**, R25–R28 (1999).
185. Schulze, S., Paul, A. & Weitzel, K.-M. Formation of C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> ions from ethylbenzene and o-xylene ions: Fragmentation versus isomerization. *International Journal of Mass Spectrometry* **252**, 189–196 (2006).
186. Dela Cruz, J. M., Lozovoy, V. V. & Dantus, M. Quantitative Mass Spectrometric Identification of Isomers Applying Coherent Laser Control. *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 8447–8450 (2005).
187. Moretti, I. & Torre, G. Optical rotatory dispersion and circular dichroism of aryl oxiranes. *Tetrahedron Letters* **10**, 2717–2720 (1969).
188. Pierre Türschmann. Implementierung und Charakterisierung eines Lasersystems für Träger-Einhüllenden-Phasen-sensitive Ionisationsexperimente. (2010).
189. Dantus, M. & Lozovoy, V. V. Experimental Coherent Laser Control of Physicochemical Processes. *Chemical Reviews* **104**, 1813–1860 (2004).
190. Eußner, J. Aufbau einer Hohlfaserkammer zur Erzeugung neuer Frequenzkomponenten. (2011).
191. Halle Katalog. Halle Katalog. (2008).
192. Schäfer, R., Schmidt, P. C. & Wiley InterScience (Online service). *Methods in physical chemistry.* (WiVCH ; John Wiley, 2011). at <http://dx.doi.org/10.1002/9783527636839>



193. Pulse Check Handbuch. (1997).